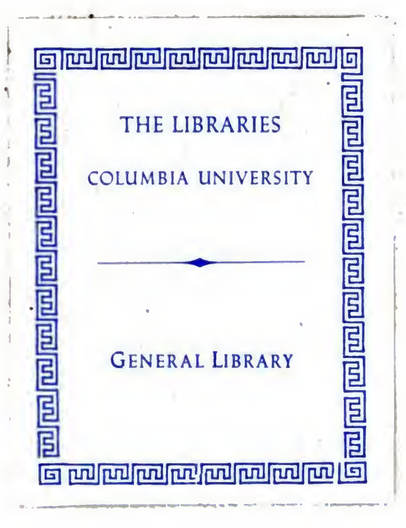
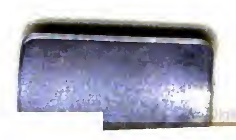


Neue gasometrische methoden und apparate mit 138 in dem text ...

Otto Bleier





NEUE GASOMETRISCHE METHODEN UND APPARATE

VON

OTTO BLEIER,
STUD. PHIL.

MIT 138 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN
NACH EIGENEN ZEICHNUNGEN.

WIEN, 1898.
SPIELHAGEN & SCHURICH.
VERLAGSBUCHHANDLUNG.
I., KUMPFGASSE 7.

MEINER LIEBEN FREUNDIN

GEWIDMET

AM

OSTERSONNTAG 1897.

Vorwort.

Es lag in dem ursprünglichen Plane dieses Buches, unter Berücksichtigung eigener Arbeiten eine vollständige Uebersicht über den gegenwärtigen Stand der Gasometrie zu geben, und zwar in der Form eines Lehrbuchs. Bald sah ich indessen ein, dass ich diese Absicht in der mir zugemessenen Zeit nicht werde verwirklichen können. Doch ist manches, was noch von dieser ersten Arbeitsperiode stammt und in die jetzige engere Anlage des Buches nicht mehr hineinzupassen scheint, stehen geblieben, z. B. die geschichtliche Uebersicht über die Entwicklung der Gasanalyse oder die Beschreibung der Winkler'schen Verbrennungscapillare etc. Abgesehen von diesen bereits vorher vollendeten Partien, wollte ich mich nun auf die Beschreibung der von mir selbst erdachten neuen gasometrischen Methoden und Apparate beschränken; aber auch diese Absicht konnte infolge Zeitmangels nicht mehr vollständig ausgeführt werden.

Die Auswahl der beschriebenen Apparate und Methoden erfolgte hauptsächlich nach systematischen Principien, und in dieser Beziehung sind wenigstens in den ersten beiden Theilen keine allzugrossen Lücken gelassen, so dass das Buch ganz gut auch als Lehrbuch dienen kann. Freilich musste ich mich in vielen Fällen begnügen, Apparate, welche nicht ausdrücklich beschrieben werden konnten, dem Leser gleichsam zu suggerieren, und es war oft schwer, der Versuchung, diese Apparate selbst zu beschreiben, zu widerstehen. (Vgl. S. 221.) Aber selbst von dieser Auswahl ist manches noch nicht genügend oder gar nicht erprobt, und

nur als vorläufige Mittheilung aufzufassen. — Es mag befremdlich erscheinen, dass ich es gewagt habe, eine solche in jeder Beziehung unvollendete Arbeit der Oeffentlichkeit zu übergeben: Aeussere Gründe zwangen mich dazu; denn in Folge commercieller Bethätigung werde ich wohl für lange Zeit keine Gelegenheit mehr haben, mich wieder mit derartigen Dingen zu beschäftigen. Mögen meine Bausteine Anderen dienen.

Wien, im Januar 1898.

Otto Bleier, stud. phil.

Inhaltsverzeichnis.

Dritter Abschnitt.

II. THEIL.

Die Gasanalyse.

Erster Abschnitt.

Zweiter Abschnitt.

Dritter Abschnitt.

III. THEIL.

Die gasgravimetrische Analyse oder Gasgravimetrie

IV. THEIL.

Bestimmung der Dampfspannung und der Dampfdichte.

Erster Abschnitt.

Zweiter Abschnitt.

V. THEIL.

Das Messen von Hohlräumen, Flüssigkeiten und festen Körpern (Gasstereometrie).

ANHANG.

Tabellen.

EINLEITUNG.

Hermann Kopp nennt in seiner Geschichte der Chemie die mit Lavoisier anbrechende Periode das Zeitalter der quantitativen chemischen Untersuchungen. Besser wäre es, dieselbe das Zeitalter der Waage zu nennen und sie blos als eine einzelne Epoche in dem mit Rob. Boyle, dem Begründer der wissenschaftlichen Chemie, anhebenden Zeitalter der quantitativen Untersuchungen und der planvoll angestellten Experimente zu betrachten, eine Epoche, die freilich in ihren Anfängen von allergrösster Bedeutung gewesen ist. Es gehört aber mit zu den Aufgaben der modernen Chemie, sich von der hundertjährigen Alleinherrschaft der Waage loszusagen, und neben der Gewichtsbestimmung auch den übrigen physikalischen Methoden, vor allem aber der Volumsbestimmung zu ihrem Rechte zu verhelfen. Die Alleinherrschaft der Waage documentirt sich schon darin, dass noch heutzutage die Ausdrücke »quantitative Bestimmung« und »Gewichtsbestimmung« für den Chemiker gleichbedeutend sind. Wie sehr dieselbe aber auch eine geistige Herrschaft auszuüben verstand, zeigt am besten die Prout'sche Hypothese (1815), an die sich noch andere ähnliche Speculationen anschlossen.

Auch das periodische Gesetz hätte ebensogut auf Grund der Atomvolumina wie auf Grund der Atomgewichte ent-

deckt werden können, wenn die ersteren dem Gedankenkreise der Chemiker nicht zu ferne gestanden wären. Wenn man aber versucht, das periodische System der Elemente in ein continuirliches zu verwandeln, ein Problem, mit dem ich mich seit mehr als vier Jahren beschäftige, dann wird man unbedingt gezwungen, Masse und Volumen zu gleicher Zeit in Rechnung zu stellen, so dass sich die Materie als eine Function von Raum und Energie darstellt [1]), wobei die Atom-Energie nichts anderes ist, als eine andere Darstellungsweise der Atom-Masse. In ein solches continuirliches System der Elemente werden sich, wie ich hoffe, auch die chemischen Verbindungen einordnen lassen, so dass man zu einer allgemeinen Zustandsgleichung gelangen wird, welche alle Elemente und Verbindungen umfasst.

Den ersten Versuch, das Messen in der analytischen Chemie praktisch zu verwenden, geschah durch die Ausbildung der massanalytischen Methode durch Gay-Lussac. Dem Wesen nach ist aber die Titrimetrie nur eine besondere Ausführungsform der Gewichtsanalyse, da sich im Allgemeinen alle massanalytischen Lösungen auf das Moleculargewicht und nicht auf das Volumen beziehen.[2]) Zur Ausbildung einer rein volumetrischen Methode, welche von den Gewichtsverhältnissen ganz unabhängig ist, war aber erst die Gasanalyse berufen, denn die hervorstechendste Eigenschaft der Gase ist nicht ihr Gewicht, sondern ihr Volumen. Die gasvolumetrische Methode wird auch schliesslich zu einer grossen Umwälzung in der analytischen Chemie führen; denn während man früher alle festen, flüssigen und gas-

[1]) Man könnte die Materie auch das Potential des Raumes nennen. Hier geräth die Naturwissenschaft mit der bisherigen philosophischen Anschauung in Conflict. Denn während die Philosophen die drei Urbegriffe Raum, Zeit und Materie unterscheiden, kann die Naturwissenschaft die Materie nicht als einen Urbegriff annehmen, sondern als eine Beziehung zwischen Energie und Raum.

[2]) Eine Ausnahme hievon machen die gasometrischen Normallösungen.

förmigen Körper zum Zwecke der quantitativen Analyse in feste wägbare Verbindungen überführte, wird man sich in Zukunft (auch jetzt schon theilweise) bemühen, nicht nur alle Gase auf gasometrischem Wege zu analysiren, sondern auch bei festen Körpern und Flüssigkeiten derartige Reactionen einzuleiten, bei denen Gase auftreten, aus deren Analyse man auf die Zusammensetzung der betreffenden festen und flüssigen Körper einen Rückschluss machen kann.

I. THEIL.

Das Messen der Gase.

ERSTER ABSCHNITT.

Theoretisches; Allgemeines.

Die wichtigste Operation bei allen gasometrischen Arbeiten ist das Messen der Gase. Denn es liegt in der Natur der Gase, dass man im Allgemeinen ihre Quantität besser durch Messen des Volumens als durch Bestimmung des Gewichtes ermittelt.

Die Messung der Gasvolumina kann eine directe oder indirecte sein; die directe erfolgt durch Ablesung an einem nach dem metrischen System getheilten Messgefässe, in welchem sich das Gas, durch eine geeignete Flüssigkeit abgesperrt, befindet; die indirecte beruht auf der Ermittlung des Volumens oder auch des Gewichtes der Flüssigkeitsmenge, welche durch ein zutretendes Gas verdrängt wurde, oder welche umgekehrt zur Verdrängung des zu messenden Gases gedient hatte.

Das Volumen eines Gases genügt aber nicht, um die Quantität desselben eindeutig zu bestimmen; denn in Folge der Ausdehnsamkeit der Gase kann eine bestimmte Gewichtsmenge derselben je nach Umständen einen sehr verschiedenen

Raum einnehmen. Von grösstem Einfluss auf das Volumen der Gase sind:

1. Der Druck.
2. Die Temperatur.
3. Der Feuchtigkeitszustand.

Direct miteinander vergleichbar sind nur Volumina, die unter gleichem Druck, Temperatur und Feuchtigkeitszustand gemessen sind oder die unter Berücksichtigung der Tension der Sperrflüssigkeiten auf gleichen Druck und gleiche Temperatur reducirt sind. Man pflegt daher die Gase auf den sogenannten Normalzustand zu reduciren, das ist das Volumen der trockenen Gase bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck.[1]) Die Reduction auf das Normalvolumen erfolgt nach den Gesetzen von Boyle (Mariotte), Gay-Lussac und van der Waals.

Nach dem Gesetze von Boyle (1660) und Mariotte (1678) sind die Volumina der Gase umgekehrt proportional dem auf ihnen lastenden Druck. Wenn also V_o das gesuchte Volumen des Gases bei Normaldruck und V_p das Volumen des Gases bei p mm Quecksilberdruck bezeichnet, so ist

$$V_o : V_p = p : 760$$

$$V_o = \frac{p\,V_p}{760} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I.)$$

Nach dem Gesetze von Gay-Lussac (1802) dehnen sich alle Gase proportional der Temperatur aus. Ihr Ausdehnungscoëfficient beträgt $\frac{1}{273} = 0{\cdot}003665$. Wenn also

---

[1]) Bedeutend einfacher gestalten sich diese Reductionen, wenn man mit Bunsen den Normaldruck statt zu 760 mm zu 1000 mm annimmt. Unter diesen Voraussetzungen lautet zum Beispiel die Gleichung I: $V_o = pV_p$. Da aber der Normaldruck von 760 mm ganz allgemein eingeführt ist, und auch allen Tabellen zu Grunde liegt, so soll diese Verbesserung auch hier vorläufig noch unberücksichtigt bleiben. Für die »absolute Gasmessung« habe ich aus praktischen Gründen statt der gebräuchlichen Normaltemperatur von 0° eine Normaltemperatur von 20° C eingeführt.

das Volumen bei 0° gleich 1 war, so ist es bei 1° 1·003665, u. s. w. Bezeichnet man das bei t° beobachtete Volumen eines Gases mit V_t, sein Volumen bei 0° mit V_0, so findet nachstehende Beziehung statt:

$$V_t = V_0 + V_0 . \frac{1}{273} t = V_0 \left(1 + \frac{1}{273} t\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II.)$$

Bezeichnen wir nun mit V das Volumen eines Gases bei der Temperatur t und dem Druck p, mit V_t das Volumen desselben Gases bei der Temperatur t und einem Druck von 760 mm, so verhält sich nach dem Boyle'schen Gesetze

$$V_t : V = p : 760.$$

Lösen wir diese Gleichung nach V auf und setzen für V_t den aus der Gleichung II gefundenen Werth ein, so ist

$$V = \frac{760}{p} V_t = \frac{760}{p} V_0 \left(1 + \frac{1}{273} t\right), \text{ und demnach}$$

$$V_0 = \frac{273 \ p \ V}{760 \ (273 + t)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (III.)$$

Diese Gleichung III, das Boyle-Gay-Lussac'sche Gesetz dient zur Reduction eines trockenen Gases auf den Normalzustand.

Um auch den Feuchtigkeitszustand eines Gases zu berücksichtigen, muss die Tension des Wasserdampfes von dem Barometerstand abgezogen werden, da die Spannkraft des Wasserdampfes dem Atmosphärendruck entgegen wirkt. Wir erhalten also folgende, sämmtliche Correctionen umfassende Formel:

$$V_0 = \frac{273 \ V \ (p - f)}{760 \ (273 + t)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (IV.)$$

wenn wir in der Gleichung III p — f für die Grösse p einsetzen, wobei f die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t, ausgedrückt in Millimetern Quecksilberdruck, bedeutet.

Das Boyle-Gay-Lussac'sche Gesetz findet seinen Ausdruck in der Gleichung:

$$pv = RT$$

worin v das Volumen bedeutet, das von dem Moleculargewicht in Grammen (z. B. 32 g 0_2) bei dem Drucke p eingenommen wird. T ist die von -273^0 C angefangen gezählte Temperatur, welche man die absolute Temperatur nennt, R eine Constante, die von den gewählten Masseinheiten abhängt.

Dieses Gesetz gilt aber für kein Gas ganz genau Vielmehr zeigen alle Gase Abweichungen von dem Boyle'schen Gesetze, welche van der Waals im Jahre 1879 auf Grund der kinetischen Gastheorie folgendermassen erklärte:

Wenn die Molecüle in einer gegebenen Gasmasse einen messbaren Raum einnehmen, so muss dieser Umstand einen Einfluss auf die Giltigkeit des Boyle'schen Gesetzes haben Denn wenn sich ein Molecül von bestimmtem Durchmesser in einem geschlossenen Raum bewegt, so wird die Zahl der Stösse offenbar eine grössere sein, als wenn das Molecül überhaupt keine Ausdehnung besässe, da es nicht die ganze Entfernung, sondern immer eine um seinen eigenen Durchmesser kleinere Entfernung zurückzulegen hat, bevor es auf ein anderes Molecül oder auf eine begrenzende Wand stösst. Der Druck wird durch diesen Umstand schneller wachsen müssen, als das Boyle'sche Gesetz erfordert. Nennt man den von einem Molecül eingenommenen Raum b, so ist das Boyle'sche Gesetz offenbar nicht auf den gesammten Raum, sondern auf den nicht von der Substanz der Molecüle erfüllten Zwischenraum $v - b$ zu beziehen, und wir erhalten statt der Gleichung $pv = RT$ vielmehr die Gleichung

$$p (v - b) = RT.$$

Ausser dieser bei hohem Druck hervortretenden Abweichung vom Boyle'schen Gesetz, nach welchem die beobachteten Volumina grösser sind als die berechneten, zeigen alle Gase ausser Wasserstoff, besonders bei geringem Druck, noch eine andere, die das umgekehrte Zeichen hat: Das Product pv ist zu klein, und nimmt bei steigendem Druck zunächst ab. Diese zweite Abweichung wird durch die Entfernung zwischen den Molecülen erklärt; je kleiner die-

selbe ist, desto grösser ist die Anziehungskraft zwischen den Molecülen und desto kleiner der aussen wirkende Druck. Nach van der Waals ist diese Grösse dem Quadrat des Volumens umgekehrt proportional. Demgemäss ist zu dem äusseren Druck die Grösse $\frac{a}{v^2}$ hinzuzufügen, und die in Bezug auf beide Störungen corrigirte van der Waals'sche Gleichung heisst darnach:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

Diese van der Waals'sche Gleichung findet aber nur dann unter Umständen Anwendung, wenn es sich um sehr bedeutende Temperatur und Druckdifferenzen handelt, alsc z. B. wenn man mit Autoklaven (Druckgefässen) arbeitet. Sonst genügen selbst für die exactesten gasometrischen Bestimmungen die Correctionen nach der Gleichung IV, da die geringen Abweichungen von derselben im Allgemeinen weit unter der Fehlergrenze der Gasanalysen liegen.

Die Feuchtigkeitsbestimmung des ursprünglichen Gases wird, wo eine solche erforderlich ist, im Allgemeinen von der eigentlichen Gasanalyse getrennt, in einer besonderen Bestimmung ausgeführt. Bei vergleichenden Gasmessungen (Gasanalysen) kann man sich die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes bei den einzelnen Gasmessungen ersparen, wenn derselbe sich im Verlauf der Analyse nicht ändert. Da es aber sehr schwierig und oft unmöglich ist, den ursprünglichen Feuchtigkeitsgehalt im Verlaufe einer Gasanalyse constant zu erhalten, so hat schon Bunsen die Feuchtigkeitsbestimmung bei jeder einzelnen Messung einer Gasanalyse dadurch überflüssig gemacht, dass er alle Gasmessungen in mit Feuchtigkeit gesättigtem Zustande ausführte. Denn wenn ein Gas in Berührung mit Wasser sich mit Feuchtigkeit sättigt, so kann die Tension des Wasserdampfes bei einer gegebenen Temperatur, welche man den Thaupunkt nennt, eine bestimmte Grösse nicht übersteigen. Diese Tension des gesättigten Wasserdampfes ist unabhängig von dem

Druck des Gases; sie beträgt bei 0° 4·5 mm, bei 100° C 760 mm Quecksilberdruck und steigt mit der Temperatur nach einem Gesetz, das bisher noch nicht genau erforscht ist. Infolgedessen muss ihr Betrag bei verschiedenen Temperaturen durch besondere Versuche festgestellt und bei kleineren Temperaturintervallen durch Interpolationen berechnet werden. (Siehe Tabelle I im Anhang.) Bisweilen wird es bei sehr exacten Analysen vorgezogen, alle Messungen an dem vollständig getrockneten Gase vorzunehmen[1]). In diesen beiden Fällen, (also wenn das Gas bei allen Messungen einer Analyse entweder getrocknet, oder wenn es bei allen Messungen mit Feuchtigkeit gesättigt ist,) sind die einzelnen Messungen vollständig untereinander vergleichbar.

Trotzdem kann man sich die Feuchtigkeitsbestimmung der ursprünglichen Gasprobe, welche im Allgemeinen in einer besonderen Bestimmung ausgeführt wird, nicht ersparen, weil sonst die Resultate der Analyse sich nicht auf das ursprüngliche Gasgemenge, sondern auf das getrocknete Gas beziehen würden. Ein Beispiel möge dies näher erläutern:

Ich will annehmen, dass eine Luftanalyse, welche an dem getrockneten Gas vorgenommen wurde, einen Sauerstoffgehalt von 20·925°/v[2]) ergeben hat. Wenn nun der Wasserdampfgehalt der Luft vor dem Trocknen 0·91°/v betragen hat, so ist der Sauerstoffgehalt x der ursprünglichen Luftprobe nach der Gleichung

$$x : (100 - 0{\cdot}91) = 20{\cdot}925 : 100,$$

$x = 20{\cdot}735$, d. i. um 0·19°/v geringer, als bei der Analyse der getrockneten Luft gefunden wurde.

Genau dasselbe gilt, wenn die Luft vor der Analyse mit Feuchtigkeit gesättigt worden wäre, denn es ist für die Resultate einer Analyse vollständig gleichgiltig, ob das Gas

---

[1]) Vgl. U. Kreusler, Landwirthschaftliche Jahrbücher 1885, S. 333 ff.

[2]) Um Irrthümern vorzubeugen, ist in diesem Buche für Volumprocente immer das Symbol °/v (spr. pro volumen) in Verwendung, während das gewöhnliche Procentzeichen (°/₀) für die Gewichtsprocente aufgespart bleibt.

bei allen Messungen trocken, oder ob es bei allen Messungen mit Feuchtigkeit gesättigt ist. In jedem Fall beziehen sich die gefundenen Resultate (so merkwürdig dies auch auf den ersten Blick erscheinen mag) auf das trocken gedachte Gas, und müssen nach der obigen Gleichung auf die ursprüngliche, nur theilweise von Wasserdämpfen erfüllte Gasprobe umgerechnet werden.

Es ist hier wohl am Platze, einen Irrthum zu erwähnen, der auf einem so naheliegenden Trugschlusse beruht, dass nicht nur Otto Pettersson und A. Palmqvist in ihrer Abhandlung: »ein tragbarer Apparat zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft« [1]) denselben begiengen, sondern dass auch W. Hempel in seinen »gasanylitischen Methoden« S. 282 die betreffende Stelle unverändert citirt. Pettersson und Palmqvist schreiben nämlich (loc. cit.):

»Da die Luft vor der Absorption mit Feuchtigkeit gesättigt wird, sieht man indessen ein, dass streng genommen eine kleine Correction anzubringen wäre, um die für feuchte Luft gefundenen Resultate auf den wirklichen Zustand der Luft zu beziehen. . . . Es erhellt, dass die Correction umso grösser wird, je trockener und wärmer die untersuchte Luft ist. Nehmen wir an, dass die Temperatur + 23° C sei, und dass die Luft so trocken ist, dass sie nur 0·66⁰/v Wasserdampf bei 760 mm Barometerstand enthält; setzen wir weiter voraus, dass die Luft bei der Analyse (d. h. mit Feuchtigkeit gesättigt) einen Kohlensäuregehalt von 0·04⁰/v ergeben habe. Solche Luft enthält dann 2·02⁰/v Feuchtigkeit mehr als die Atmosphäre. Der thatsächliche Kohlensäuregehalt ergibt sich aus der Gleichung:

$$100 : x = 97{\cdot}98 : 0{\cdot}04,$$
$$x = 0{\cdot}0408.$$

Der bei der Analyse gefundene Zahlenwerth war also um 0·0008 zu klein.«

[1]) Berl. Ber. XX (1887) 2132 b.

In Wirklichkeit war aber der bei der Analyse gefundene Werth (genau so als ob die Luft vor der Analyse getrocknet worden wäre) nicht zu klein, sondern im Gegentheile um 0·000264 zu gross nach der Gleichung:

$$x : (100 - 0{\cdot}66) = 0{\cdot}04 : 100$$
$$x = 0{\cdot}039736.$$

Der Trugschluss beruht darauf, dass der Wasserdampf des gesättigten Gases in derselben Weise mit seinem Volumen in Rechnung gestellt ist, wie die andern Gasbestandtheile, von denen er sich doch dadurch unterscheidet, dass sein Volumen nach der Absorption der Kohlensäure in demselben Verhältnis abnimmt, wie das Volumen des gesammten Gasgemenges, während das Volumen irgend eines anderen Gasbestandtheiles durch die Absorption der Kohlensäure gar nicht verändert wird. Man muss daher den gesättigten Wasserdampf als einen Gasbestandtheil betrachten, der den Druck des trocken gedachten Gases bei allen Messungen in der gleichen Weise vermindert und daher seinem Volumen nach nicht in Betracht kommt. Dagegen muss man den Wassergehalt eines damit nicht gesättigten Gases ganz in der gleichen Weise, wie irgend einen anderen Gasbestandtheil seinem Volumen nach in Betracht ziehen, insoweit bei den verschiedenen Messungen der Thaupunkt nicht überschritten wird. Denn ungesättigter Wasserdampf ändert nach den einzelnen Absorptionen seinen Partialdruck genau so wie die anderen Gasbestandtheile, während der Partialdruck des gesättigten Wasserdampfes während der ganzen Analyse constant bleibt.

Die Methoden der Gasmessung.

(Eintheilung.)

Es gibt zwei Hauptarten der Gasmessung, welche man jeder Eintheilung zu Grunde legen muss, nämlich:

I. Die Messung eines in einem Messgefäss eingeschlossenen Gasvolumens (statische Gasmessung), und

II. die Messung eines strömenden Gases (dynamische Gasmessung).

Die Methoden der Gasmessung sind ferner verschieden je nach dem Zweck (und auch nach dem Grade per Genauigkeit), den man mit denselben erreichen will. Während es sich häufig, besonders in der eigentlichen volumetrischen Gasanalyse, nur um die relative Volumsbestimmung der einzelnen Gase resp. Gasbestandtheile handelt, gibt es zahlreiche Fälle, in denen eine absolute Quantitätsermittlung der Gase, d. h. die Messung des auf irgend einen Normalzustand bezogenen Volumens nothwendig ist.

Dazu gehört vor allem die gewichtsanalytische und titrimetrische Gasanalyse, ferner die Bestimmung der Dampfdichte und alle gasvolumetrischen Methoden, welche zur Bestimmung fester und flüssiger Körper verwendet werden, z. B. die Bestimmung von Harnstoff, Kohlenstoff, Chamäleonlösung, Wasserstoffsuperoxyd, Salpetersäure, Salpetrigsäure, die Stickstoffbestimmung in der organischen Elementaranalyse nach Dumas u. s. w.

Für diese beiden Arten der Gasmessung will ich die Bezeichnungen »absolute Gasmessung« und »relative Gasmessung«, welche ich vor Kurzem a. a. O. im gleichen Sinne gebraucht habe[1]), beibehalten. Man kann zwei Arten der »absoluten Gasmessung« unterscheiden: Diejenigen Methoden, bei welchen man das Gewicht des zu untersuchenden Gases direct (an der Scala) ablesen kann, bezeichne ich als gravimetrische Methoden oder Gravimetrie (Gewichtsmessung), Gasgravimetrie, Gravivolumetrie etc. Diejenigen Methoden hingegen, bei denen es sich nur

[1]) Berl. Ber. XXX. (1897) 3123 u. 3130.

um die absolute Volumsbestimmung handelt, bezeichne ich als absolute Gasmessung im engeren Sinne.

Es ist nun klar, dass die absolute Gasmessung die allgemeinere Methode ist, da sie in jedem Falle, also auch für relative Gasmessungen angewendet werden kann. (Denn es ist immer leicht, das Verhältnis zweier Grössen, deren absoluter Werth bekannt ist, zu finden.) Andererseits erfordert aber die absolute Gasmessung die Bestimmung von Grössen welche für die relativen Gasmessungen vollständig überflüssig sind, indem dieselben einen Factor bilden, welcher allen diesen Werthen gemeinsam ist.

So naheliegend dieser Gedankengang anscheinend auch ist, so gehört die praktische Anwendung desselben in der Gasometrie doch erst der allerjüngsten Zeit an. Bunsen kennt noch keinen Unterschied zwischen einer absoluten und einer relativen Gasmessung; er führt alle Gasmessungen in absolutem Masse aus, und diese überflüssige Arbeit ist ein wichtiger Grund dafür, dass die Methoden Bunsen's soviel Zeit und Mühe beanspruchen.

Es ist ein Verdienst der Vertreter der sogenannten technischen Gasanalyse gewesen, die absolute Gasmessung auf jene Fälle beschränkt zu haben, in denen sie wirklich nothwendig ist, und man führt jetzt die Gasmessungen bei eigentlichen volumetrischen Gasanalysen so aus, dass von den drei veränderlichen Grössen: Temperatur, Druck und Volumen womöglich zwei (mindestens aber eine) constant bleiben, so dass sie als gemeinsamer Factor nicht berücksichtigt zu werden brauchen.

Man kann demnach sämmtliche gasometrische Methoden in erster Linie eintheilen:

1. In Methoden der absoluten Gasmessung.
2. In Methoden der relativen Gasmessung.

Obwohl aber diese Eintheilung vom logischen Standpunkte aus die richtigste wäre, so schien mir hier doch eine andere geboten, welche mehr praktischen Gesichtspunkten entspringt, indem sie vor allem auf die Apparate Rücksicht

nimmt; für die Eintheilung der Apparate ist aber sicher das Vorhandensein einer Compensationsvorrichtung das entscheidende Unterscheidungsmerkmal. Hier soll nun nach diesem Eintheilungsgrunde eine Uebersicht über sämmtliche im Folgenden zu beschreibenden Methoden der statischen Gasmessung gegeben werden.

I. Gasmessung ohne Anwendung von Compensationsvorrichtungen.

A. Relative Gasmessung.

1. Methode der technischen Gasanalyse (wechselndes Volumen, constanter Druck, constante Temperatur).
2. Druckbestimmung bei constantem Volumen und constanter Temperatur.
3. Druckbestimmung bei periodisch wechselndem Volumen und constanter Temperatur.

B. Absolute Gasmessung.

1. Gasmessung bei continuirlich wechselndem Volumen, wechselndem Druck und wechselnder Temperatur.
2. Gasmessung bei periodisch wechselndem Volumen, wechselndem Druck und wechselnder Temperatur.
3. Bestimmung des Druckes und der Temperatur bei constantem Volumen.

II. Gasmessung mit Hilfe von Compensationsvorrichtungen.

A. Relative Gasmessung.

1. Anwendung der pneumatischen Wanne.
2. Anwendung eines Differentialmanometers.
   a) Gasmessung bei continuirlich wechselndem Volumen.
   b) Gasmessung bei periodisch wechselndem Volumen.
   c) Gasmessung bei constantem Volumen.
3. Druckmessung bei constantem Volumen.
4. Druckmessung bei periodisch wechselndem Volumen.

B. Absolute Gasmessung.

1. Anwendung der pneumatischen Wanne.
2. Anwendung eines Differentialmanometers.
   a) Gasmessung bei continuirlich wechselndem Volumen.
   b) Gasmessung bei periodisch wechselndem Volumen.
   c) Gasmessung bei constantem Volumen.
3. Druckmessung bei constantem Volumen.
4. Druckmessung bei periodisch wechselndem Volumen.
5. Lunge's Gasvolumeter und Modificationen desselben (Compensationsmethode der technischen Gasanalyse.)

ZWEITER ABSCHNITT.

Beschreibung der Methoden und Apparate.

Methoden der relativen Gasmessung ohne Anwendung einer Compensationsvorrichtung.

1. Methode der technischen Gasanalyse.

(Gasmessung bei wechselndem Volumen, aber constantem Druck und constanter Temperatur.)

Die Methode der technischen Gasanalyse besteht in der Messung des Volumens bei constantem Druck und constanter Temperatur. Da es sich aber hierbei mehr um rasches Arbeiten, als um grosse Genauigkeit handelt, so wird die Constanz des Druckes und der Temperatur nicht allzu genau genommen.

Die Constanz der Temperatur wird einfach dadurch erreicht, dass man sich hütet, die Messröhre mit der Hand zu berühren, und dass man eine Gasanalyse immer in ein und demselben Arbeitsraum, welcher möglichst geringen Temperaturschwankungen ausgesetzt sein soll, von Anfang bis zu Ende ausführt, und zwar möglichst rasch. Häufig wird das Gasmessgefäss durch einen Wassermantel vor raschen Temperaturschwankungen geschützt.

Die Constanz des Druckes wird im Allgemeinen durch Vergleich mit dem äusseren Luftdruck hergestellt, wobei man sich um die Schwankungen des Letzteren nicht kümmert. Dies wird mit Hilfe eines sogenannten Niveaugefässes erreicht.

Die erste Gasabmessung.

Eine besondere Stellung unter den Gasmessungen einer Gasanalyse nimmt die erste derselben ein. Denn während es sich bei den folgenden Gasmessungen darum handelt, ein gegebenes, im Messgefäss eingesperrtes Gasvolumen zu messen, handelt es sich bei der ersten Gasmessung darum, ein vorher bestimmtes Gasquantum einer grösseren (z. B. im Gasometer befindlichen) Gasmenge zu entnehmen. Denn um die Ergebnisse einer Gasanlyse direct in Volumprocenten ablesen zu können, pflegt man bei allen Gasanalysen von hundert Theilen (100 cm^3) des zu untersuchenden Gasgemenges auszugehen. Hiefür gibt es zwei Wege: Die allgemeine Methode und die Methode der automatischen Gasabmessung.

Die allgemeine Methode besteht darin, dass man in die Messröhre, welche einen grösseren Fassungsraum als 100 ccm. (100 Theile) besitzt, zunächst einen Ueberschuss des zu messenden Gases eintreten lässt, dann das Niveau der Sperrflüssigkeit, welche durch das eintretende Gas verdrängt wird, auf dem Theilstrich 100 einstellt, und den Ueberschuss des Gases durch momentanes Lüften eines Hahnes austreten lässt.

Als Beispiel hiefür möge die Fig. 1 abgebildete Gasbürette dienen: Dieselbe besteht aus der 60–65 cm hohen Messröhre A und dem mit derselben durch einen Gummischlauch communicirenden zweischenkeligen Niveaugefässe B (Fig. 56), dessen enger Schenkel dieselbe Weite besitzt wie die Messröhre. Der mit der Klemmschraube k versehene 110–120 cm lange Gummischlauch ist in der Mitte zerschnitten und die dadurch entstehenden Enden sind durch ein Stück Glasröhre verbunden.

Die Messröhre A, welche zur Vermeidung von rascheren Temperaturschwankungen mit einem Wassermantel umgeben ist, ist in einem gusseisernen (oder hölzernen mit Blei beschwerten) Fuss eingesetzt, indem der untere Theil derselben

innerhalb des Fusses konisch verengt und rechtwinkelig umgebogen ist. An das aus dem Fuss herausragende Ende ist der Kautschuckschlauch mit einer Drahtligatur festgebunden. Die Messröhre endigt oben in einem Zweigweghahn h (vgl. Fig. 68 u. 69) oder in einen Dreiweghahn beliebiger Construction, oder auch einfach in eine Capillare, auf welche ein mit Quetschhahn versehenes Kautschuckschlauchstück aufgesetzt ist. (Vgl. Fig. 2.) Vom Hahnschlüssel bis zum untersten, 3—4 cm über dem Rande des Bürettenfusses befindlichen Theilstrich 0 resp. 100 fasst die Messröhre 100 cm^3 und ist in 1/5 cm^3 getheilt.

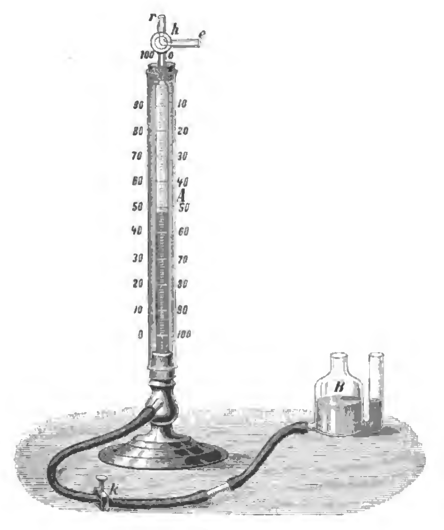


Fig. 1.

Abmessung von 100 cm³ eines Gases.

Nachdem man die Messröhre durch Heben des Niveaugefässes b vollständig mit Wasser gefüllt hat, stellt man durch den Hahn h die Verbindung seines horizontalen Ansatzes e mit dem verticalen Ansatz r her und verbindet e durch einen Schlauch mit der Gasquelle. Man lässt nun zunächst das Gas kurze Zeit hindurch bei r ausströmen, um alle Luft aus dem Verbindungsschlauch und dem Rohransatz zu verdrängen; dann stellt man durch eine Drehung des Hahnes h um 90° die Verbindung des Rohransatzes e mit der Messröhre her und lässt das Gas bei tiefgestelltem Niveaugefäss in die Messröhre eintreten, während das verdrängte Sperrwasser in das Niveaugefäss B zurückfliesst. Um nun genau 100 cm³ abzumessen, verfährt man folgendermassen: man stellt die Klemmschraube k so, dass das Wasserniveau in der Messröhre bei tiefgestelltem Niveaugefäss in je zwei bis drei Secunden nur um 1 cm sinken kann (also in 2—3 Minuten um die Länge der Messröhre), so dass alle Wassertropfen, die sonst an den Glaswänden haften bleiben würden, von dem langsam sinkenden Wasserniveau mitgenommen werden, und saugt auf diese Weise zunächst etwas mehr als 100 cm³ Gas in die Bürette, worauf man dieselbe durch den Hahn h schliesst. Hierauf comprimirt man das Gas durch Heben des Niveaugefässes, bis der Wasserstand in der Messröhre die Nullmarke überschritten hat, klemmt den Verbindungsschlauch durch die Klemmschraube k ab, stellt das Niveaugefäss wieder tief und lässt durch vorsichtiges Lüften der Klemmschraube soviel Wasser zurücktreten, dass die Nullmarke eben erreicht wird. Dann öffnet man, während der Verbindungsschlauch noch immer abgeklemmt bleibt, einen Augenblick den Hahn h und lässt den Ueberschuss des comprimirten Gases nach aussen entweichen.

In ganz analoger Weise erfolgt die Gasmessung in allen Gasmessgefässen, welche ein grösseres Volumen fassen, als darin gemessen werden soll.

Diese Art der ersten Gasabmessung wende ich für einfache Gasmessröhren jetzt nur noch bei Verwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit an. Wenn aber bei Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit 100 cm^3 eines Gasgemenges in einer einfachen Gasmessröhre abgemessen werden sollen, dann gestaltet sich die automatische Gasabmessung für leicht- und schwerlösliche Gase[1]) im Allgemeinen bedeutend einfacher und genauer.

Automatische Gasmessung mit Wasser als Sperrflüssigkeit für leicht- und schwerlösliche Gase.

Dieselbe besteht darin, dass man das zu untersuchende Gas in eine mit Wasser gefüllte Messröhre zunächst eintreten, und dann noch durch dieselbe durchströmen lässt, wobei (nämlich beim Eintreten des Gases) das Sinken

---

[1]) O. Bleier: Berl. Ber. 1895, XXVIII, 2423; 1896, XXIX, 260. Eine automatische Gasabmessung ohne Sperrflüssigkeit hat bereits Cl. Winkler in die technische Gasanalyse einzuführen versucht, indem bei seiner Gasbürette (Cl. Winkler, Lehrb. der techn. Gasanalyse, 2. Aufl., S. 79) die Abmessung der Gase dadurch bewirkt wird, dass man dieselben einfach so lange durch die vorher getrocknete Messröhre durchströmen lässt, bis alle Luft aus derselben verdrängt ist. Diese automatische Gasabmessung ohne Sperrflüssigkeit hat aber folgende drei Nachtheile:

1. Dass das zu untersuchende Gas nicht mit Feuchtigkeit gesättigt, aber auch nicht ganz trocken ist; man muss es daher erst in besonderer Weise trocknen, oder mit Feuchtigkeit sättigen,

2. dass man zunächst vor der Analyse die Messröhre (durch Ausspülen mit Alkohol und Aether) trocknen muss, und

3. dass das Verdrängen der Luft durch das zu untersuchende Gas eine grosse Quantität desselben verbraucht. In Folge dieser Mängel hat sich die automatische Gasabmessung ohne Sperrflüssigkeit nach Winkler nicht bewährt, auch nicht für leichtlösliche Gase, für welche sie später von W. Hempel (Habilitationsschrift, Dresden 1877) nochmals vorgeschlagen wurde, und man kehrte wieder zu den oben beschriebenen Messröhren zurück, bei denen das Gas bei der Abmessung nur einströmt, aber nicht durchströmt.

des Wasserniveaus mit Hilfe einer engen Ausflussöffnung oder einer Klemmschraube derart geregelt wird, dass die Wassertropfen, die sonst an den inneren Glaswänden hängen bleiben würden, von dem langsam sinkenden Wasserniveau mitgenommen werden, während die geringe Menge des noch immer haften bleibenden Wassers zwar hinreicht, um den Raum mit Wasserdampf zu sättigen, andererseits aber selbst von leicht löslichen Gasen in wenigen Secunden beim Durchströmen gesättigt wird. Demnach müssen die Messröhren für automatische Gasabmessung im Gegensatz zu den Gasmessröhren älterer Construction ausser ihrer oberen Oeffnung für den Eintritt der Gase noch eine zweite besitzen, welche als Austrittstelle für die zu untersuchenden Gase und zugleich als Ausflussöffnung für das Sperrwasser dient.

Auf diese Weise gelingt es, selbst die am leichtesten löslichen Gase (NH_3 und HCl) mit grösster Leichtigkeit und ziemlich genau über Wasser abzumessen, was man früher gar nicht für möglich gehalten hätte.

Zur näheren Erläuterung des ganzen Vorganges möge hier eine automatische Gasabmessung in der in Fig. 2 abgebildeten Gasbürette beschrieben werden.

Beschreibung: Die von einem Wassermantel umgebene Messröhre A, welche durch einen mit der Klemmschraube k versehenen Kautschukschlauch mit dem zweischenkeligen Niveaugefäss B in Verbindung steht, endigt oben in ein 1 mm weites, 2–3 cm langes Capillarrohr, auf welches ein mit dem Quetschhahn b versehenes Kautschukschlauchstück aufgesteckt und durch eine Drahtligatur festgebunden ist. Sie fasst von dem bei a befindlichen Nullpunkt der Theilung bis an ihr oberes Ende inclusive der Capillare genau 100 cm^3 (resp. 100 Einheiten) und ist in 1/5 cm^3 getheilt. In gleicher Höhe mit dem Nullpunkt der Theilung, dort wo sich die Marke a befindet, besitzt sie eine capillare Tubulatur, welche durch ein mit dem Quetschhahn d

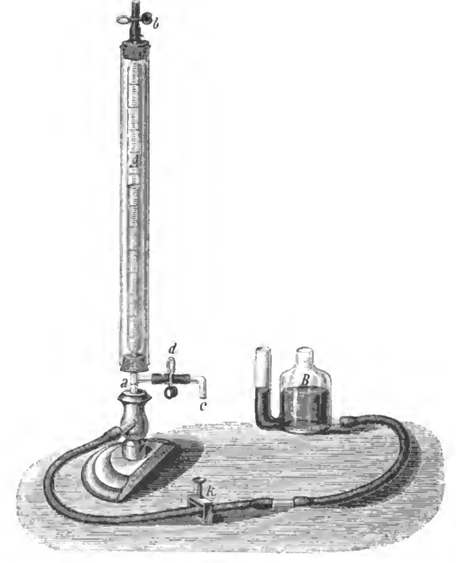


Fig. 2.

versehenes Kautschukschlauchstück mit der capillaren Wasserauslaufspitze c verbunden ist. Letztere ist derart gewählt, dass das Wasserniveau in der Messröhre in 2–3 Secunden um 1 cm sinken kann, wenn das Wasser durch dieselbe ausfliesst. Das Wasser der vollständig gefüllten Messröhre braucht dann 2–3 Minuten, um durch diese Auslaufspitze auszufliessen. Die Quetschhähne müssen beim Nichtgebrauch abgenommen werden.

Ausführung der Gasabmessungen: Zunächst wird die Messröhre mit Wasser gefüllt: Man öffnet die

Klemmschraube k und den Quetschhahn b und hebt das mit Wasser gefüllte Niveaugefäss B empor, so dass das Wasser durch den Verbindungsschlauch in die Messröhre eindringt. Sobald das Wasser oben auszutreten beginnt, schliesst man den Schraubenquetschhahn k, setzt das Niveaugefäss auf den Tisch und verbindet das auf das obere Ende der Messröhre aufgesteckte Kautschukschlauchstückchen mit dem Gaszuleitungsrohr, aus welchem das abzumessende Gas unter Ueberdruck ausströmen muss. Nun öffnet man den Quetschhahn d, während k noch immer geschlossen bleibt, so dass das Gas in die Messröhre einzutreten beginnt, das Sperrwasser aus derselben verdrängend, welches aber nur ganz langsam durch die enge Wasserauslaufspitze c in das daruntergestellte Niveaugefäss, eventuell in eine daruntergestellte Porzellanschale ausfliessen kann.

Sobald alles Wasser ausgeflossen ist, und das Gas bei c auszutreten beginnt, schliesst man zunächst den Quetschhahn b, dann sogleich d. Wenn das zu untersuchende Gas aber leicht lösliche Bestandtheile enthält (zu denen schon Kohlendioxyd gehört), dann muss dasselbe, nachdem bereits alles Wasser aus der Messröhre verdrängt ist, noch einige Zeit durch dieselbe durchströmen, um das an den Glaswänden haftende Wasser damit zu sättigen und zwar genügt für ein Gasgemenge,

welches CO_2, Cl, H_2S u. s. w. enthält, ... 3–4 Secunden
» SO_2 od. Gase v. ähnl. Löslichkeit enthält 8–10 »
» HCl od. NH_3 enthält . . . . 20–30 »

Diese Zahlen sind natürlicher Weise nur ganz angenähert richtig, weil die Länge und der Querschnitt der Messröhre, die Geschwindigkeit, mit welcher das Gas durch dieselbe durchströmt und die Zusammensetzung des Gasgemenges auf dieselben von grösstem Einfluss sind.

Eine Belästigung durch die austretenden Gase wird vermieden, indem man die Auslaufspitze in ein mit Wasser gefülltes Becherglas eintauchen lässt.

Die Zeit, die zwischen dem Schliessen der beiden Quetschhähne verstreicht, genügt, um den Druck in der Messröhre mit dem äusseren Luftdruck auszugleichen; Luft von aussen kann aber in Folge des Ueberdruckes nicht eindringen. Man hat jetzt 100 cm^3 des zu untersuchenden Gases bei dem herrschenden Drucke und der herrschenden Temperatur in mit Wasserdampf gesättigtem Zustand abgemessen. Vorbedingung hiefür ist, dass sowohl das zu untersuchende Gas als auch die Gasbürette und das Sperrwasser schon vor der Abmessung die Temperatur des Arbeitsraumes hatten. Zu diesem Zwecke müssen sich sowohl der Behälter des zu untersuchenden Gases als auch die Gasbürette schon längere Zeit vor Beginn der Analyse im Arbeitsraum befinden. Ferner ist es nothwendig, dass das abzumessende Gas unter Ueberdruck in die Messröhre einströmt. (Eine Ausnahme davon findet nur bei der Analyse der umgebenden Luft statt; in diesem Falle genügt es, das Sperrwasser einfach ablaufen zu lassen.) Aus diesen beiden Gründen (und auch aus anderen Gründen, auf welche aber hier nicht eingegangen werden soll), empfiehlt es sich, das zu untersuchende Gas nicht direct dem Raume zu entnehmen, welcher dasselbe enthält, sondern dasselbe vor der Analyse in einem Gasometer aufzusammeln, welches im Arbeitsraume aufbewahrt wird, so dass das darin befindliche Gas die Zimmertemperatur annimmt.

Man kann sich hiezu des in Fig. 3 abgebildeten, sehr einfach und billig herzustellenden Gasometers bedienen. Dasselbe besteht aus einer 10 l fassenden Flasche, welche unten eine Tubulatur besitzt, die durch einen einfach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen ist, in dessen Bohrung sich eine durch den Hahn h'' verschliessbare Röhre befindet. Oben ist die Flasche durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen; in der einen Bohrung befindet sich ein rechtwinkelig abgebogenes Glasrohr, welches durch den Hahn h'' verschlossen werden kann, in der anderen ein Trichteraufsatz, welcher unten in eine Glasröhre übergeht, die durch den Hahn h' verschliessbar ist und mittelst einer anderen,

durch ein Kautschukschlauchstück angeschlossenen Glasröhre bis zum Boden der Flasche verlängert ist. Die Flasche ist mit Wasser gefüllt, über dem sich eine 3—4 cm dicke Schichte Paraffinöl befindet. Dasselbe steigt und fällt mit dem darunter befindlichen Wasser, so dass immer dieselbe Oberfläche mit dem Gas in Berührung steht. Ursprünglich nimmt

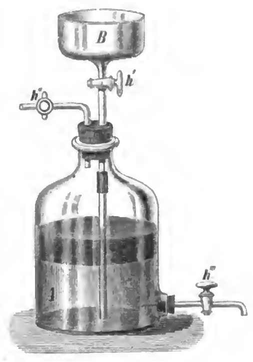


Fig. 3.

das Paraffinöl zwar ziemlich beträchtliche Mengen mancher Gase auf, man muss es daher zunächst durch längeres Schütteln mit dem betreffenden Gasgemenge sättigen. Dann gelingt es aber, die Zusammensetzung solcher Gasgemenge längere Zeit hindurch in diesem Gasometer ziemlich constant zu erhalten. Es ist unbedingt gerathen, für jede Art von löslichen Gasen ein besonderes Gasometer zu verwenden, was ja bei dem geringen Preis desselben ganz gut möglich ist. Ich habe nicht gefunden, dass die Anwendung des Paraffinöles unter diesen Umständen besondere Unbequemlichkeit im Gefolge hätte. Eine Reinigung der Flasche ist freilich

ziemlich umständlich, aber solange dieselbe ihrem Zwecke dient, kommt man nicht in die Lage, das Paraffinöl aus der Flasche zu entfernen.

Sollte man gezwungen sein, das Gas direct ohne Vermittlung eines Gasometers einem Schornstein zu entnehmen woselbst oft Unterdruck herrscht, so kann man dasselbe doch mit Hilfe eines Injectors, oder wo ein solcher nicht vorhanden ist, mit Hilfe der in Fig. 4 abgebildeten Saug- und Druckpumpe aus Kautschuk unter Ueberdruck in eine Gasbürette eintreten lassen. Um es in diesem Falle auf die Zimmertemperatur zu bringen, lässt man es durch Bleiröhren strömen.

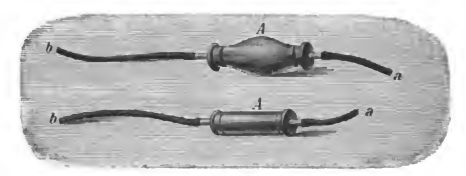


Fig. 4.

Nachdem die beiden Quetschhähne b und d (Fig. 2) geschlossen sind, kann man sofort zur Absorption des ersten Gasbestandtheiles schreiten. Vorher lässt man jedoch das in der Capillare bei a bisweilen eingeschlossene Luftbläschen durch kurzes Lüpfen des Quetschhahnes d bei gehobenem Niveaugefäss nach aussen entweichen.

Eine übrigens unwesentliche Modification des eben beschriebenen Verfahrens besteht darin, dass man die Hauptmenge des Sperrwassers direct in das Niveaugefäss zurückfliessen und nicht durch c abfliessen lässt, indem man den Quetschhahn d zunächst geschlossen hält, die Klemmschraube k aber nicht gleich ganz abschliesst, sondern so stellt, dass das Wasserniveau in der Messröhre in je 2—3 Secunden um 1 cm sinken kann. Erst wenn das Wasser-

niveau in der Nähe von a angelangt ist, wird k geschlossen und d geöffnet, so dass der Rest des Sperswassers durch die Auslaufspitze c auslaufen kann.

Der Umstand, dass das abzumessende Gas bei a an einer Wasseroberfläche vorüberstreicht, verursacht nur einen ganz unbedeutenden Fehler, der selbst bei den leichtest löslichen Gasen wenig in Betracht kommt. Denn an diesen verengten Stellen der Messröhre ist die Wasseroberfläche nur klein, und da sie sich infolge der geschlossenen Klemmschraube k nicht bewegt, so ist sie bald von dem vorüberstreichenden leichtlöslichen Gasbestandtheile gesättigt. Das zuerst eintretende Gas, welches dazu dient, das an den Glaswänden adhärirende Wasser mit seinem leichtlöslichen Bestandtheile zu sättigen, und welches zuerst mit dem sinkenden Wasserniveau, dann mit dem constanten Niveau bei a in Berührung ist, ändert freilich seine Zusammensetzung sehr stark; aber dieses ist es ja, welches zuerst bei c austritt, und das nachdringende Gas hat bereits die richtige Zusammensetzung.

Man darf auch nicht vergessen, dass es sich bei der automatischen Gasabmessung nur um den Augenblick der Absperrung handelt. Sobald die Hähne geschlossen sind, ist es gleichgiltig, ob noch ein Theil des leicht löslichen Gases absorbirt wird. Denn die nächste Messung erfolgt ja doch erst nach der Absorption des leicht löslichen Gasbestandtheiles.

Es lässt sich übrigens vollständig vermeiden, dass das abzumessende Gas bei a an dem Sperrwasser vorüberstreicht, indem man am unteren Ende der Messröhre an Stelle der T-förmig abzweigenden Capillare einen Dreiweghahn oder einen Zweiweghahn anbringt.

Eine derartige Messröhre ist bei der in Fig. 5 abgebildeten Gasbürette vorhanden. Die automatische Gasabmessung erfolgt in derselben, ebenso wie bei Fig. 2, indem man zuerst die Messröhre durch Heben des Niveaugefässes B mit Wasser füllt und das Wasser dann durch das ein-

tretende Gas langsam verdrängen lässt. Das verdrängte Wasser lässt man, wie bei Fig. 2, entweder durch die Auslaufspitze c

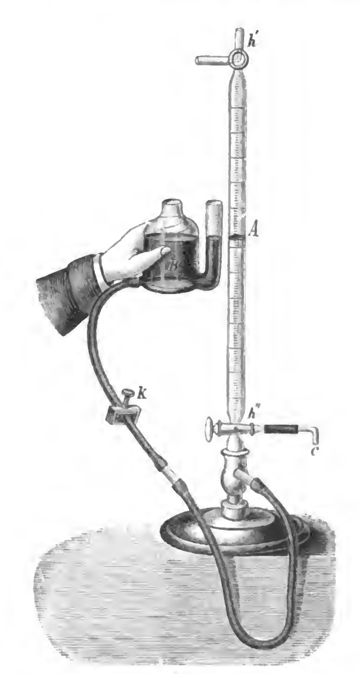


Fig. 5.

vollständig in eine darunter gestellte Porzellanschale oder in das darunter gestellte Niveaugefäss ausfliessen, oder nur den Rest desselben, während die Hauptmenge durch den Verbindungsschlauch nach B übertritt. Im letzteren Falle gibt

man den Dreiweghahn h" (vgl. Fig. 81, 82 u. 83) zuerst eine solche Stellung, dass das Sperrwasser nur ganz langsam nach B übertreten kann, derart dass das Wasserniveau in der Messröhre in je 2—3 Sec. um 1 cm sinkt. Da man das Sinken des Wasserniveaus mit Hilfe des Dreiweghahnes reguliren kann, so ist das Anlegen einer Klemmschraube an den Verbindungsschlauch zwar nicht nothwendig, aber doch ganz angenehm. Sobald das Wasserniveau bis in die Nähe des Hahnes h" gesunken ist, stellt man durch den letzteren die Verbindung mit der capillaren Wasserauslaufspitze a her und lässt den Rest des Sperrwassers durch diese auslaufen. Im ersteren Falle erhält h" gleich von Anfang an diese Stellung.

Wenn dann das Gas die entsprechende Zeit durch die Messröhre durchgeströmt ist, schliesst man den Hahn h', verbindet die Messröhre durch h" wieder mit dem Niveaugefäss B und schreitet sogleich zur Absorption des ersten Gasbestandtheiles. Der Ueberdruck des eingeströmten Gases hat sich inzwischen bereits mit dem äusseren Barometerstande ausgeglichen.

Wenn man aber nicht sicher weiss ob das zu untersuchende Gas die Temperatur des Arbeitsraumes bereits angenommen hat, so schliesst man zuerst den Hahn h" dann erst h' und lässt das Gas so lange unter Ueberdruck stehen, bis es die Temperatur des Arbeitsraumes angenommen hat (4—5 Minuten). Dann erst lässt man den Ueberschuss oben oder unten entweichen.

Derartige Gasbüretten können in verschiedener Form construirt werden. Insbesondere lassen sich in Bezug auf die Hähne alle möglichen Combinationen treffen. Das Charakteristische für die automatische Gasmessung bleibt immer, dass die Gase in solchen Büretten nicht nur oben einströmen, sondern auch unten ausströmen können, und dass das Volumen zwischen der Einströmungsstelle und der Austrittsstelle genau 100 cm^3 resp. 100 Theile beträgt. Eine solche Modification habe ich bereits in den Berl. Ber.[1]) beschrieben,

[1]) O. Bleier: Berl. Ber. 1895, XXVIII, 2423.

zwei andere Modificationen sind in Fig. 6 und 7 abgebildet, und bedürfen wohl keiner besonderen Beschreibung. Zu erwähnen ist nur, dass es bei solchen Gasbüretten mit auto-

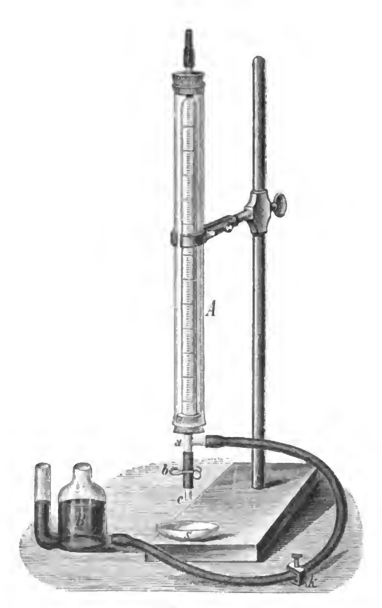


Fig. 6.

matischer Gasabmessung, welche oben in einen Zweiweghahn endigen, nicht nöthig ist, das zu untersuchende Gas zunächst nach oben durch den verticalen Rohransatz entweichen zu lassen, wie bei Fig. 1, weil die Luft ohnedies beim Durch-

strömen durch die Messröhre aus dem Verbindungsschlauch verdrängt wird.

In ganz analoger Weise wie Gasbüretten können auch alle anderen gasanalytischen Apparate für die automatische Gasabmessung eingerichtet werden. Wenn wir dieselbe mit

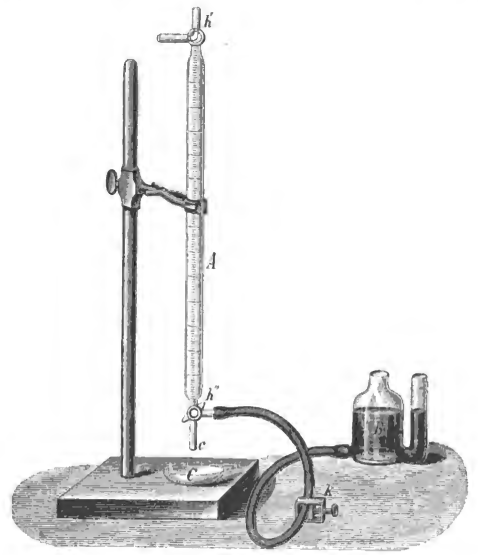


Fig. 7.

der oben beschriebenen älteren, allgemeinen Methode der ersten Gasabmessung vergleichen, so erkennen wie sofort, dass letztere bedeutend complicirter ist.

Die Vortheile der automatischen Gasabmessung vor der allgemeinen Methode der Gasabmessung sind folgende:

1. Die Anwendbarkeit der gasvolumetrischen Methode für leicht lösliche Gase; dass sehr leicht lösliche Gase unmöglich nach der alten Methode (z. B. in der Hempel'schen Gasbürette) über Wasser analysirt werden können, ist von vorne herein klar. Aber auch schon Gase von geringerer Löslichkeit, wie Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, welche man noch in der Hempel'schen Bürette abzumessen pflegt, geben beträchtliche Fehler; denn bevor man zur Ablesung gelangt, ist bereits ein Theil des Gases vom Sperrwasser absorbirt.

2. Grössere Genauigkeit, da keine Ablesung erforderlich ist, um das für die Analyse benöthigte Gasquantum abzumessen, und da die Löslichkeit der Gase im Sperrwasser keinen Fehler verursachen kann.

3. Ersparnis an Zeit und Mühe: Die automatische Gasabmessung erfordert keine andere Mühe, als das Oeffnen und Schliessen der Hähne, während bei der alten Methode das Einstellen des Niveaus persönliche Arbeit und Aufmerksamkeit erfordert.

Bei Verwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit sind diese Vortheile der automatischen Gasabmessung weniger bedeutend, weil die Löslichkeit der Gase wegfällt. In Folge der obengenannten Vorzüge ist die automatische Gasabmessung bei Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit immer, bei Quecksilber je nach Umständen anzuwenden.

Die automatische Gasabmessung ist selbstverständlicher Weise nur als erste Messung zu Beginn einer Analyse möglich, wenn ein frisches Gasquantum in der Messröhre zur Absperrung gelangt. Für alle weiteren Messungen im Verlaufe einer Analyse sind Ablesungen erforderlich, welche mit Hilfe des Niveaugefässes bewerkstelligt werden.

2. Gasmessung durch Bestimmung des Druckes bei constantem Volumen und constanter Temperatur.

Dieselbe besteht darin, dass man bei allen Gasmessungen die Sperrflüssigkeit mit Hilfe des Druckgefässes auf ein und dieselbe Marke einstellt und den Druck bestimmt, unter den diese Einstellung erfolgt.

Da sich nach dem Boyle'schen Gesetz der Druck bei constantem Volumen in demselben Maasse ändert, in welchem sich das Volumen desselben Gases bei constantem Druck ändern würde, so kann man bei Gasanalysen nach dieser Methode der Gasmessung die für den Druck gefundenen Werthe, wenn sie in Procenten des Anfangsdruckes ausgedrückt sind, direct als Volumsprocente in Rechnung stellen. Auf diese Weise mit einander vergleichbar ist aber nur der Druck der trocken gedachten Gase. Man muss daher von dem bei der Ablesung in der Barometerröhre (oder Niveauröhre) gefundenen Zahlen immer die Tension des Wasserdampfes bei der im Gasmessgefäss herrschenden Temperatur abziehen. Aber auch diese Mühe kann man sich bei Anwendung einer Barometerröhre zur Druckmessung ersparen, indem man über das Quecksilber etwas Wasser bringt, so dass die Torricelli'sche Leere von Wasserdampf erfüllt ist, durch deren Tension die Tension des Wasserdampfes des zu messenden Gases compensirt wird. Ganz genau ist diese Compensation freilich nicht, weil die Temperatur des oberen Endes der Barometerröhre und der Messkugel nicht gleich sind. Dieser Factor ist aber unbedeutend, wenn die Temperatur des Wassers in dem cylindrischen Gefässe, welches die Messkugel umgibt, möglichst nahe der Zimmertemperatur ist. Man könnte diesen Fehler auch ganz beseitigen durch eine derartige Vorrichtung, dass das Wasser, welches die Messkugel umspült, dann noch durch einen das Barometerrohr umgebenden Wassermantel fliesst.

Eine solche Vorrichtung scheint mir aber etwas zu complicirt zu sein.

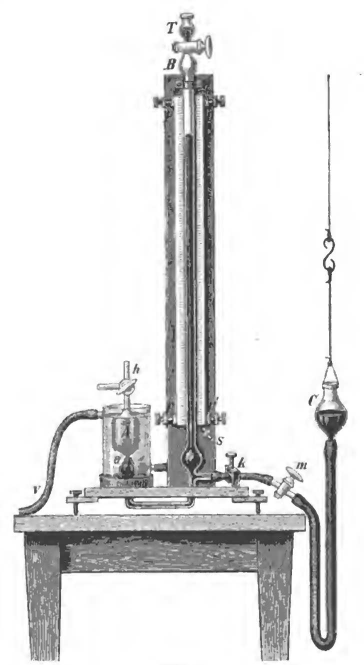


Fig. 8.

Bei Verwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit erfolgt die Druckbestimmung entweder mit Hilfe eines offenen Niveaurohres und eines Barometers, welches sich im Arbeitsraume befindet, oder mit Hilfe eines sogenannten Barometerrohres, welches mit dem Gasmessgefäss verbunden ist

und die Bestimmung des äusseren Luftdruckes überflüssig macht. Bei Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit ist nur die erste Art der Druckbestimmung möglich, denn ein mit Wasser gefülltes Barometerrohr müsste 10 m hoch sein.

Ein Apparat mit Barometerrohr ist in Fig. 8 abgebildet.[1]) Das in einem cylindrischen Wassergefäss befindliche Gasmessgefäss A und die mit einer Millimeterscala versehene Barometerröhre B sind an einem soliden Fussgestell befestigt. Die Barometerröhre B communicirt einerseits durch eine Röhre, welche den Fuss durchbricht und an der unteren Seite desselben läuft, mit A, andererseits durch einen Gummischlauch, welcher durch den Glashahn m abgesperrt und durch die Klemmschraube k zusammengedrückt werden kann, mit dem Quecksilberreservoir C, welches in einer Schlittenvorrichtung (vgl. Fig. 60 und Fig. 10) oder mit Hilfe einer fixen Rolle (vgl. Fig. 61) oder auch mit der Hand auf und nieder bewegt werden kann. Im ersteren Falle ist die Klemmschraube k überflüssig.

Die Messkugel A endigt oben in einen Zweiweghahn h (vgl. Fig. 68 und 69) und ist an ihrem unteren 2 mm weiten Halse mit einer Marke a versehen, welche in gleicher Höhe steht mit dem Theilstrich Null der Barometerröhre. Bei dem in Fig. 8 abgebildeten Apparate beginnt die Millimeterscala jedoch erst 5—10 cm höher, also mit dem Theilstrich 50 resp. 100, da die Messung von ganz niedrigen Drucken bei diesem Apparate nicht vorkommt. Der Inhalt der Messkugel, welcher für Gasanalysen gar nicht bekannt sein muss, braucht 50 cm^3 nicht zu überschreiten.

Die Fussplatte ist mit Stellschrauben und mit einer Libelle versehen, um die Barometerröhre vertical stellen zu können. Der Wassercylinder, in welchem die Messkugel A sich befindet, ist oben und unten mit Tubulaturen versehen, welche

---

[1]) Derselbe ist eine Ausführungsform des von mir in den Berl. Ber. 1897, XXX, S. 1210 angedeuteten Apparates, welcher an Stelle des complicirten Apparates zur exacten Gasanalyse von W. Hempel treten sollte.

man mit Schläuchen verbinden kann, so dass man durch ihn wie durch einen Weigel'schen Kühler[1]) ständig Wasser durchfliessen und so die Temperatur der Messkugel A während des Verlaufes einer Gasanalyse constant erhalten kann.

Bevor man den Apparat zur Ausführung von Gasanalysen benützt, muss man sich ein für allemal überzeugen, ob die Ablesungen im Barometerrohr wirklich den Druck des in A befindlichen Gases richtig anzeigen. Das geschieht folgendermassen: Man öffnet den Hahn h nach aussen und stellt durch Heben oder Senken des Quecksilberreservoirs C das Quecksilberniveau ungefähr auf die Marke a ein. Die feinere Einstellung geschieht mit Hilfe der Klemmschraube k nachdem man den Hahn m geschlossen hat (resp. mit Hilfe der Schlittenvorrichtung). Jetzt soll der Quecksilberstand in der Barometerröhre mit dem irgend eines anderen richtigen Barometers übereinstimmen. Eventuell ist eine entsprechende Verschiebung der Millimeterscala vorzunehmen.

Die Handhabung des Apparates bei Gasmessungen ist bereits am Anfang dieses Capitels erklärt worden. Dieselbe besteht einfach darin, dass man bei allen Gasmessungen das Quecksilberniveau A auf die Marke a einstellt und den Druck abliest. Bei exacten Messungen müssen alle Ablesungen aus der Ferne mit Hilfe eines Kathetometers geschehen; die Einstellung auf die Marke a ist eventuell mit der Lupe zu controlliren.

Beim Senken des Druckgefässes C ist darauf zu achten, dass dasselbe nicht zu tief gesenkt wird; am besten ist es, wenn dies durch eine entsprechende Einrichtung an der Schlittenvorrichtung ganz unmöglich gemacht ist, damit keine Luft in die Barometerröhre gelangt. Um dies etwas zu erschweren, besitzt die Barometerröhre und die Messkugel A an ihrem unteren Ende eine kleine Erweiterung. Wenn es aber doch vorkommt, dann lässt sich das Vacuum leicht wieder herstellen. Wenn die Barometerröhre oben nicht durch

---

[1]) Vgl. Georg W. A. Kahlbaum: Der sogenannte Liebig'sche Kühlapparat Berl. Ber. 1896, XXIX, S. 69.

einen Hahn abgeschlossen, sondern zugeschmolzen wäre, dann müsste der ganze Apparat in einem solchen Falle evacuirt werden, was auch keine besonderen Schwierigkeiten verursachen würde, besonders wenn die Barometerröhre oben kugelförmig erweitert wäre.

Eine Modification aller derartigen Apparate besteht darin, dass die Barometerröhre mit dem Messgefäss nicht zu einem starren System verbunden zu sein braucht. Diese Verbindung kann vielmehr auch durch einen Kautschukschlauch hergestellt sein, und die Barometerröhre kann dann entweder in einem Fusse auf dem Arbeitstische stehen oder irgendwo an der Wand befestigt sein, während das Gasmessgefäss in einem besonderen Fusse auf dem Arbeitstische steht. Nur muss man dann Sorge tragen, dass der Nullpunkt der Theilung der Barometerröhre mit der Marke des Messgefässes übereinstimmt, oder aber die entsprechenden Correctionen der Ablesungen vornehmen.

Ferner könnte man bei allen ähnlichen Apparaten, bei denen die Gasmessung durch Druckbestimmung erfolgt, statt eines einzigen Gasmessgefässes deren mehrere anwenden, welche alle mit der Barometerröhre resp. Niveauröhre communiciren, so dass man mehrere Gasanalysen zu gleicher Zeit ausführen kann, indem man die Zeit, welche bei der einen Gasanalyse zum Temperaturausgleich oder für die Absorptionen in Anspruch genommen wird, für die zweite benützt. Ein derartiger Apparat, aber mit offener Niveauröhre an Stelle des Barometerrohres, ist in Fig. 9 dargestellt.

Beschreibung: Die von einem gemeinsamen Wassermantel umgebenen Messgefässe A und B communiciren einerseits mit dem Druckgefässe C, andererseits mit einem Manometerrohr, welches an der Seite des Arbeitstisches in verticaler Stellung befestigt ist. Diese Manometerröhre ist mit einer 60–75 cm umfassenden Millimeterscala versehen. (Ich ziehe eine kürzere Scala vor, weil der Apparat dadurch handlicher wird.) Der Nullpunkt der Theilung steht mit den Marken

a und b in gleicher Höhe. Von dem Nullpunkte angefangen wird die Theilung einerseits 550—700 mm nach abwärts, andererseits 50 mm nach aufwärts gezählt.

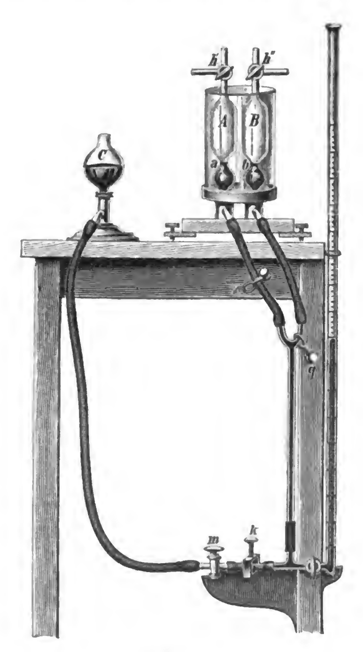


Fig. 9.

Handhabung: Bei allen Gasmessungen wird das als Sperrflüssigkeit dienende Quecksilber auf die Marken a resp. b eingestellt. Der Druck des Gases in den Messgefässen A und B ergibt sich aus den Barometerständen, vermindert um

die der Temperatur des Wasserbehälters entsprechende Tension des Wasserdampfes und um den an der Scala abgelesenen Quecksilberstand im Manometerrohre B.

Wenn nicht beide Messgefässe zu gleicher Zeit für Gasanalysen verwendet werden, kann das eine auch zur Compensation benützt werden, wie dies später beschrieben werden wird. Uebrigens ist es leicht, sich das Messgefäss B einfach wegzudenken.

Statt des Quecksilbers kann bei derartigen Apparaten mit offener Niveauröhre auch Wasser als Sperrflüssigkeit verwendet werden; nur sind dann grössere Druckdifferenzen nicht messbar, denn eine mit Wasser gefüllte Niveauröhre von 1000 mm Länge entspricht einer mit Quecksilber gefüllten Niveauröhre von nur 75—76 mm Länge. Wenn daher das Gas in der Messkugel bei normalem Druck einem bedeutend kleineren Volumen entspricht, als das Volumen der Messkugel, ist es nicht mehr möglich, dasselbe bis auf die Marke der Messkugel auszudehnen; daher sind solche Apparate mit Wasser als Sperrflüssigkeit nur zur gasanalytischen Bestimmung von Gasbestandtheilen, welche höchstens 10 $^0/v$ des Gasgemenges ausmachen, verwendbar, wenn die Druckmessung bei constantem Volumen erfolgt. In diesem Falle aber ermöglicht sie schon mit freiem Auge sehr genaue Ablesungen; denn während ein Millimeter Quecksilberdruck $^1/_{760} = 0{\cdot}1316\,^0/v$ bedeutet, so bedeutet ein Millimeter Wasserdruck $^1/_{10336} = 0{\cdot}0097\,^0/v$.

Die offene Niveauröhre kann auch ersetzt werden durch ein Niveau- oder Druckgefäss, welches mit Hilfe einer Schlittenvorrichtung oder einer fixen Rolle an einer verticalen Millimeterscala auf und nieder bewegt werden kann. Eine derartige Modification ist in Fig. 10 dargestellt.

Vor Gebrauch des Apparates muss man feststellen, welcher Theilstrich der Millimeterscala mit der Marke a des Messgefässes A in gleicher Höhe steht, indem man den Hahn h öffnet, auf die Marke a einstellt und das Flüssigkeitsniveau im Niveaugefäss B mit Hilfe der Schlittenvorrichtung,

welche in Fig. 60 in grösserem Maassstabe abgebildet ist, abliest. Von diesem Theilstrich aus wird dann die Druckdifferenz bei allen späteren Messungen gerechnet. Im Uebrigen ist die Handhabung des Apparates und die Berechnung ganz so wie bei den Apparaten mit offener Niveauröhre zur Bestimmung des Druckes bei constantem Volumen.

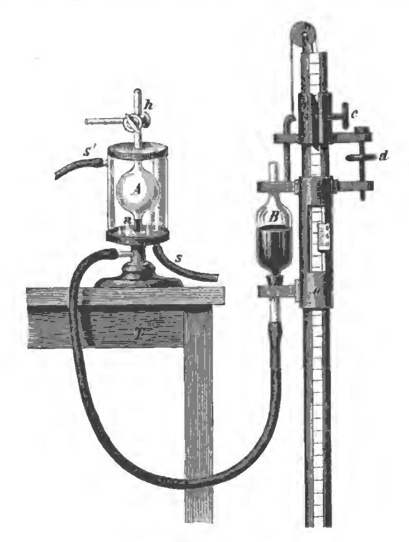


Fig. 10.

In ganz analoger Weise können die Barometerröhren ersetzt werden durch die in Fig. 61 und 62 abgebildeten Niveaugefässe, welche ebenfalls an einer verticalen Scala verschiebbar sein müssen.

Die in diesem Capitel beschriebene Methode der Druckmessung bei constantem Volumen hat schon

W. Hempel bei seinem »Apparat zur exacten Gasanalyse«[1]) und bei seiner »Quecksilberwanne ohne Barometerrohr«[2]) angewendet. Die hier beschriebenen Apparate sind aber durch den Wegfall der Quecksilberwanne bedeutend einfacher in der Construction und in der Handhabung als die Apparate Hempel's. Dafür gestatten die letzteren, unter Vermeidung aller Glashähne und Schliffe zu arbeiten, wie bei der Methode Bunsen's, was auch W. Hempel als einen besonderen Vorzug hervorhebt; ich glaube aber nicht, dass dies bei dem heutigen Stande der Glastechnik noch eine ähnlich grosse Bedeutung hat, wie seinerzeit für die Methoden Bunsen's.

3. Relative Gasmessung durch Bestimmung des Druckes bei periodisch wechselndem Volumen.[3])

Die Methode der Druckmessung bei periodisch wechselndem Volumen besteht darin, dass das im Messgefässe sprungweise wechselnde Gasvolumen mit Hilfe der correspondirenden Scala der Niveauröhre in continuirlicher Folge gemessen werden kann, indem das Messgefäss durch Einschnürungen in eine Anzahl von Abschnitten getheilt ist, deren Volumen der Länge der Scala in der Niveauröhre resp. Barometerröhre entspricht, d. h. die Scala der Niveauröhre braucht nur so lang zu sein, dass die ihr entsprechende Druckveränderung genügt, um jedes beliebige Gasvolumen entweder bis zur nächst höheren Marke zusammen zu drücken oder bis zur nächst tiefer liegenden Marke auszudehnen. Ein und derselbe Theilstrich der Scala zeigt also wie bei den Messgefässen mit Reserve-

[1]) W. Hempel: Neue Methoden zur Analyse der Gase (Braunschweig 1880) S. 89.

[2]) loc. cit. S. 126.

[3]) Otto Bleier, Berl. Ber. XXX, 2756.

räumen [1]) ein verschiedenes Volumen an, je nach der Marke, auf welche das Gas im Messgefässe eingestellt ist.

Durch diese Methode wird bei Anwendung einer Niveauröhre zur Druckbestimmung die Länge der Scala bedeutend

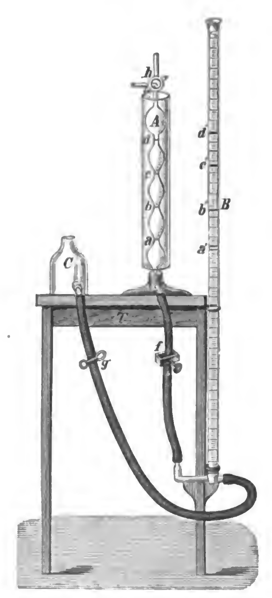


Fig. 11.

verkürzt, was ja unter allen Umständen ein bedeutender Vortheil ist, und insbesondere die Anwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit bei Gasmessungen durch Bestimmung des Druckes erst eigentlich ermöglicht, da wir ja im vorigen

[1]) Otto Bleier, Berl. Ber. XXX, 2758.

Capitel gesehen haben, dass die Anwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit für die Bestimmung des Druckes bei constantem Volumen nur Gasmessungen innerhalb eines gewissen Intervalles (höchstens 10—12 %/v) gestattet.

Dies alles wird durch den in Fig. 11 abgebildeten Apparat, welcher für die Verwendung für Wasser als Sperrflüssigkeit bestimmt ist, viel klarer werden.

Beschreibung: T ist der Arbeitstisch, auf dem die in einen schweren gusseisernen Fuss eingekittete, mit einem Wassermantel umgebene Pipette A steht; dieselbe ist durch einen Schlauch mit dem Manometerrohr B verbunden, das an der Seite des Tisches in verticaler Stellung befestigt und mit einer Millimetertheilung versehen ist. Dieselbe steht durch einen zweiten Kautschukschlauch mit der gemeinsamen Druckflasche C in Verbindung. Die Pipette selbst endigt oben in einen Zweiweghahn h (Fig 68 und 69) und ist durch eine Anzahl von verengten Stellen in mehrere Abschnitte getheilt, deren Volumen zwischen den einzelnen Marken a, b, c und d genau ermittelt ist.

Die Marken stehen in gleicher Höhe mit den Theilstrichen der Manometerröhre a' b' c' und d'.

Ausführung der Gasmessungen: Nachdem man das zu untersuchende Gas aus dem Gasometer bis an das untere Ende der Pipette A angesaugt und h geschlossen hat, comprimirt man es durch Heben der Druckflasche C bis zur Marke a und schliesst den Quetschhahn g; die feinere Einstellung erfolgt mit Hilfe der Klemmschraube f. Das Gas steht nun unter einem Ueberdruck, der gleich ist der Summe aus dem äusseren Barometerstand und der Wassersäule, die in B über den Theilstrich a' stehen, vermindert um den Feuchtigkeitsgehalt bei der herrschenden Temperatur. Nach Absorption des ersten Gasbestandtheiles erfolgt dann die nächste Messung, soweit die Theilung der Manometerröhre reicht, d. i. für 10—12 % des Anfangsvolumens, wenn die Theilung 60 cm oberhalb a' beginnt und bis 60 cm unterhalb a' reicht, bei constantem Volumen.

Wenn aber bei gesenkter Druckflasche das Sperrwasser nicht mehr bis zur Marke a sinken will, dann wird dasselbe bei den nächsten Messungen nicht mehr auf a sondern auf die Marke b, resp. c oder d durch Compression oder Ausdehnung eingestellt. Nun wird der Wasserstand in der Manometerröhre B abgelesen. Aus dieser Ablesung, dem äusseren Barometerstande und der Tension des Wasserdampfes ergibt sich dann der Druck des Gases im Messgefäss, wobei der Wasserdruck in Quecksilberdruck oder umgekehrt umgerechnet werden muss. Wenn nun der Raum zwischen den Marken a und b z. B. 10 %v des Gesammtinhaltes von A beträgt und der Raum zwischen b und c 9 %v, so ist der für den absoluten Druck des Gases gefundene Werth mit 0·9 $\left(= \frac{100-10}{100}\right)$ zu multipliciren, wenn das Sperrwasser auf die Marke b eingestellt ist, und mit 0·81 $\left(= \frac{100-(10+9)}{100}\right)$, wenn das Sperrwasser auf die Marke c eingestellt ist. Die so gefundenen Zahlen sind dann direct miteinander vergleichbar und können nach dem Boyle'schen Gesetz einfach an Stelle des Volumens in Rechnung gestellt werden. Die Berechnung der Gasanalysen ist demnach bei dieser Methode fast ebenso einfach wie für die Druckmessung bei constantem Volumen, indem hier bei allen Gasmessungen, bei denen die Sperrflüssigkeit nicht auf die unterste Marke des Messgefässes eingestellt wird, nur die Multiplication mit einem ein für allemal bekannten Factor hinzukommt.

Die Bestimmung des äusseren Barometerstandes und der Tension des Wasserdampfes können umgangen werden, wenn man bei jeder Gasmessung das Gas auf zwei verschiedene Marken einstellt und jedesmal den Stand in der Niveauröhre abliest. Aus diesen beiden Ablesungen und dem Verhältnis der Volumina lässt sich dann der äussere Luftdruck und die Tension des Wasserdampfes berechnen. Von Vortheil ist dies aber nur bei Verwendung von Wasser

als Sperrflüssigkeit oder dann, wenn man kein richtiges Barometer zur Verfügung hat.

Die Ablesungen erfolgen bei Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit immer mit freiem Auge, und zwar mit sehr grosser Genauigkeit; denn 1 mm Wasserdruck ist gleich $\frac{1}{10336} = 0{\cdot}0097\,\%$ des Normaldruckes.

Diese Genauigkeit der Druckbestimmung würde aber illusorisch werden durch eine ungenaue Bestimmung des Volumens. Deshalb darf die Weite der mit Marken versehenen Einschnürungen keine willkürliche sein; dieselbe ist vielmehr derart zu wählen, dass eine um 1 mm falsche Einstellung auf diese Marken höchstens einen ebenso grossen Fehler hervorruft wie eine um 1 mm falsche Ablesung des Wasserstandes im Manometerrohr B; ein solcher Fehler beträgt nun 0·0097%; wenn daher der Inhalt des Messgefässes z. B. 50 cm^3 beträgt, so darf eine Wassersäule von 1 mm Höhe in einer solchen Verengung nicht mehr als $\frac{0{\cdot}0097}{2} = 0{\cdot}0049$ cm^3 betragen. Der Durchmesser dieser Verengung darf demnach nicht grösser sein als $2\frac{1}{4}$ mm.

In ähnlicher Weise lässt sich immer der Durchmesser aller Verbindungsstücke zwischen den einzelnen Erweiterungen berechnen, indem man jedesmal davon ausgeht, dass der Fehler, der durch falsche Einstellung auf die Marken entsteht, nicht grösser sein darf, als der Fehler durch falsche Ablesung an der correspondirenden Scala.

Was nun die Länge der mit der Scala versehenen Niveauröhre betrifft, so ist es klar, dass dieselbe umso kürzer zu sein braucht, je kleiner das Volumen des untersten Abschnittes, welchem dieselbe entsprechen soll, im Verhältnisse zum Gesammtvolumen des Messgefässes ist. Ferner ist auch leicht einzusehen, dass das Volumen der einzelnen Abschnitte von unten nach oben abnehmen muss; denn wenn die Länge der Scala z. B. für 10—12 Procent des Ge-

sammtvolumens ausreicht, wenn das Sperrwasser auf die Marke a eingestellt ist, dann reicht sie, wenn das Sperrwasser auf eine andere Marke eingestellt ist, nur für 10—12 Procent des Volumens vom Hahn bis zu dieser anderen Marke, also für ein kleineres Volumen. Wenn nun das Volumen eines Abschnittes des Messgefässes kleiner ist, als der Länge der Scala entsprechen würde, so macht das nichts; wenn es

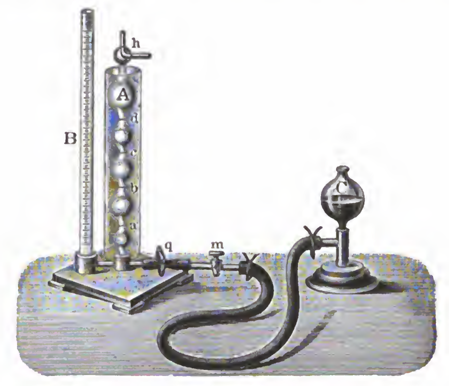


Fig. 12.

aber grösser ist, dann ist ein continuirliches Messen aller Volumina nicht mehr möglich; denn dann sind die Volumina innerhalb eines gewissen Intervalles nicht mehr messbar.

Der in Fig. 11 abgebildete Apparat kann bei Verwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit in eine sehr compendiöse, leicht transportirbare Form gebracht werden, indem das Messgfäss und die Niveauröhre in eine gemeinsame Fussplatte eingesetzt werden. Denn da jeder Cubikcentimeter Quecksilberhöhe in Bezug auf die Druckdifferenz dasselbe

bedeutet wie eine Wassersäule von 13·6 cm Höhe, so kann die Niveauröhre entsprechend kürzer sein.

Ein solcher Apparat ist in Fig. 12 abgebildet und bedarf, wie ich glaube, keiner weiteren Erklärung, da die Construction und auch die Buchstabenbezeichnung ganz dieselbe ist, wie bei Fig. 11.

Solche Apparate sind dem in Fig. 9 abgebildeten (Druckmessung bei constantem Volumen mit Hilfe einer offenen Niveauröhre) jedenfalls vorzuziehen wegen ihrer handlicheren Form und der bequemen Handhabung. Gegenüber diesen Vortheilen kommt es wohl gar nicht in Betracht, dass die bei der Druckmessung gefundenen Zahlen, um direct vergleichbar zu sein, jedesmal mit einem ein für allemal bekannten Factor zu multipliciren sind, je nach der Marke, auf welche das Quecksilber eingestellt ist. (Siehe oben S. 44.)

Auch bei Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit erscheint es wünschenswerth, den Apparaten eine ähnliche compendiöse Form zu geben, wie sie Fig. 12 besitzt, an Stelle der in Fig. 11 dargestellten. In diesem Falle müssen aber die einzelnen Abschnitte der Pipette A 13·6 mal kleiner sein als bei Verwendung von Quecksilber. Wenn aber trotzdem alle Volumina innerhalb eines verhältnismässig weiten Intervalles messbar sein sollen, dann muss an Stelle des einfachen ein zweischenkeliges Messgefäss verwendet werden. (Vgl. das Capitel »Gasmessgefässe«, Fig. 53.)

Einen solchen Apparat zeigt Fig. 13: In einen schweren Fuss sind die beiden Schenkel des Messgefässes A und B und die mit einer Theilung versehene Niveauröhre C eingesetzt. B und C communiciren unten durch ein System von Schläuchen untereinander und mit dem Druckgefäss D, A durch einen anderen Schlauch mit dem Druckgefäss E. (Besser wäre es vielleicht, alle drei Schläuche durch ein Gabelrohr zu vereinigen, so dass ein einziges Druckgefäss genügt.)

Bei den Gasmessungen wird zunächst die Sperrflüssigkeit im Schenkel A mit Hilfe des Druckgefässes E und des Quetschhahnes p auf eine der Marken festgestellt, dann in B

mit Hilfe des Druckgefässes D, und das Wasserniveau in C abgelesen. Die Einstellungen können, wie aus der Figur ersichtlich, durch Klemmschrauben erleichtert werden. Aus dem in A und B abgelesenen Volumen und dem Drucke, welcher sich aus der Niveauablesung in C, dem äusseren Barometerstande und der Tension des Wasserdampfes ergibt, findet man dann das Volumen des Gases.

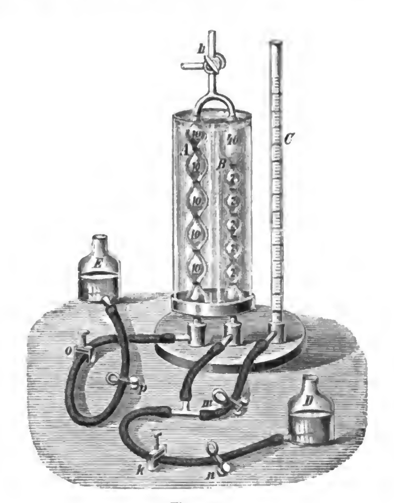


Fig. 13.

Für die Analyse von Gasen, deren Zusammensetzung innerhalb gewisser Grenzen constant ist, ist eine derartige Einrichtung, durch welche alle möglichen Volumina innerhalb weiterer Grenzen messbar sind, nicht erforderlich; es genügt, wenn alle Volumina innerhalb desjenigen Intervalles, für welches die Zusammensetzung des Gases schwanken

kann, messbar sind. Weitaus der wichtigste hiefür in Betracht kommende Fall sind Luftanalysen.

Beschreibung des Apparates: Das mit einem Wassermantel umgebene Messgefäss A (Fig. 14) ist durch eine Einschnürung in zwei gleiche Theile getheilt, deren unterer 20·9% und deren oberer 79·1% des Gesammtvolumens fasst. Dasselbe communicirt mit der mit einer

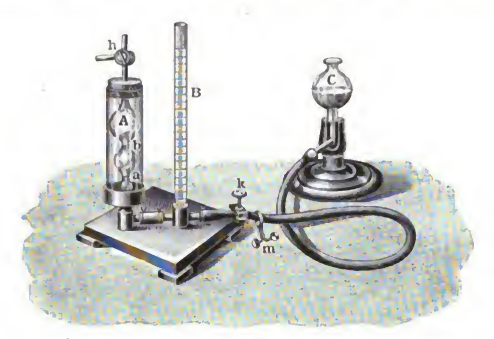


Fig. 14.

Millimetertheilung versehenen Niveauröhre B und durch einen mit Klemmschraube und Glas- oder Quetschhahn versehenen Schlauch mit der Druckflasche C.

Handhabung: Vor und nach der Absorption der Kohlensäure wird das Sperrwasser auf die Marke a, nach der Absorption des Sauerstoffes auf die Marke b eingestellt, und jedesmal das Niveau in B abgelesen. Die kurze Scala der Niveauröhre reicht sowohl für den geringen Kohlensäuregehalt der Luft als auch für die geringen Schwankungen des Sauerstoffgehaltes vollkommen aus.

Bei diesem kleinen und sehr praktischen Apparate kann sowohl Wasser als auch Quecksilber als Sperrflüssigkeit verwendet werden.

Bei der Anwendung eines Barometerrohres zur Bestimmung des Druckes bietet die Methode der Gasmessung bei periodisch wechselndem Volumen keine so grossen Vortheile, wie bei Anwendung einer offenen Niveauröhre. Im Uebrigen ist es nach dem bereits Gesagten leicht, auch solche Apparate zu construiren. (Vgl. Fig. 138.)

Methoden der absoluten Gasmessung ohne Anwendung von Compensationsvorrichtungen.

1. Absolute Gasmessung bei continuirlich wechselndem Volumen, wechselndem Druck und wechselnder Temperatur in der pneumatischen Wanne. (Bunsen).

Bei sämmtlichen Gasmessungen, sowohl bei absoluten als auch bei relativen bediente sich Bunsen der in Fig. 15 abgebildeten einfachen Vorrichtung. Diese Einfachheit ist freilich nur eine scheinbare, indem die Gasmessungen nach Bunsen eine Anzahl von Hilfsapparaten, nämlich Barometer, Kathetometer, Thermometer, Apparate zum Einfüllen des Quecksilbers u. s. w. erfordern.

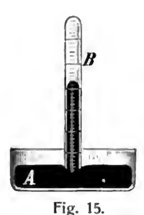


Fig. 15.

In der offenen, mit Quecksilber gefüllten Wanne A, der sogenannten pneumatischen Wanne, ist die Eudiometerröhre B so aufgestellt, dass das Quecksilber im Eudiometer und in der Wanne miteinander communiciren. Auf dem Quecksilberspiegel im Eudiometer befindet sich ein Wassertropfen, durch welchen das eingesperrte Gas mit Wasserdampf gesättigt wird. Das Volumen des Gases im Eudiometer ergibt sich dann aus vier Beobachtungselementen:

1. Dem oberen Stand des Quecksilbers im Eudiometer,

2. dem unteren Stand des Quecksilbers in der Wanne,

3. dem Barometerstand,

4. der herrschenden Temperatur.

Alle diese Ablesungen geschehen aus der Ferne mittelst des Kathetometers.

Der auf dem im Eudiometer eingesperrten Gase lastende Druck ergibt sich demnach aus dem Barometerstande, vermindert um den Druck der Quecksilbersäule, welche sich über den Quecksilberspiegel der Wanne erhebt, und um die Tension des Wasserdampfes bei der herrschenden Temperatur, welch letztere man einer Tabelle entnimmt.

Die Berechnung des auf einen Normalzustand von 0^0 und 760 mm Quecksilberhöhe reducirten Gasvolumens erfolgt dann nach der Gleichung IV. (Theoretisches S. 6.)

Dieselbe Berechnung des Normalvolumens ist aber bei der Bunsen'schen Methode auch für relative Gasmessungen nothwendig, weil keine von den Grössen Druck, Volumen, Temperatur oder Tension des Wasserdampfes bei zwei aufeinanderfolgenden Gasmessungen constant ist; nur wenn man auf eine grössere Genauigkeit verzichten will, kann man bei rasch verlaufenden Gasanalysen nach der Methode von Bunsen die Berechnung einfach nach dem Boyle'-schen Gesetz (Gleichung I, S. 5) vornehmen, indem man die Aenderung der Temperatur und der Tension des Wasserdampfes nicht berücksichtigt.

In ganz analoger Weise, wie der Bunsen'sche Apparat lassen sich auch die für die technische Gasanalyse bestimmten Apparate für absolute Gasmessungen verwenden. Die Handhabung unterscheidet sich von der bei relativen Gasmessungen durch die Ablesung des Barometerstandes und der Temperatur, um das absolute Volumen berechnen zu können.

2. Absolute Gasmessung durch Bestimmung des Druckes und der Temperatur bei periodisch wechselndem Volumen in der pneumatischen Wanne.

Wenn die Tiefe der Quecksilberwanne einen gewissen Spielraum für das Einstellen des Gasvolumens in der Messröhre gewährt, so kann man dieselbe Gasmenge auf



Fig. 16.

Fig. 17.

zwei verschiedene Volumina einstellen, je nachdem man die Messröhre mehr oder weniger tief in das Quecksilbergefäss eintaucht. Auf diese Weise wird die Gasmessung bei periodisch wechselndem Volumen ermöglicht. (Vgl. S. 41.) Es ist daher selbstverständlich, dass das Intervall zwischen den einzelnen Theilstrichen um so grösser sein kann, je tiefer das Quecksilbergefäss ist. Wenn nun die Quecksilberwanne nicht nur ziemlich tief

sein soll, sondern auch eine grosse Oberfläche besitzen soll, um das Einfüllen der Gase und Absorptionsmittel in die Messröhre zu ermöglichen, so empfiehlt sich die in Fig. 16 im Querschnitt dargestellte Form derselben, durch welche beides bei möglichst geringem Quecksilberverbrauch ermöglicht wird.

Die Gasmessung erfolgt in der Weise, dass man das Gasmessgefäss B so tief in die Wanne A einsenkt, dass das Quecksilberniveau in B sich in gleicher Höhe mit einer der Marken a, b, c oder d, welche an den verengten Stellen zwischen den einzelnen Abschnitten von B angebracht sind, befindet. Die Ablesung und Berechnung erfolgt dann ganz ebenso wie bei der Methode von Bunsen. (Siehe oben S. 50.)

Das Einstellen des Quecksilberniveaus auf die Marken der Messröhre, resp. das Heben und Senken der Messröhre zum Zwecke der Einstellung des Quecksilberniveaus auf die einzelnen Marken erfolgt entweder durch den beweglichen Arm eines Stativs oder aber, wenn die Ablesung mit Hilfe eines Kathetometers aus der Ferne geschehen soll, durch einen über Rollen geführten Bindfaden, welchen man von dem Platze aus, wo sich das Kathetometer befindet, dirigiren kann. Auch die in Fig. 60 abgebildete Schlittenvorrichtung eignet sich hiezu sehr gut. Wenn die verengten Stellen, an denen sich die Marken befinden, sehr eng sind, so ist die Capillardepression des Quecksilbers zu berücksichtigen.

Statt des in Fig. 16 abgebildeten mit Einschnürungen versehenen Messgefässes kann man auch eine gewöhnliche Röhre als Messgefäss verwenden, welche aber keine continuirliche Theilung besitzt, sondern nur in gewissen Intervallen, welche der periodischen Gasmessung entsprechen, mit Marken versehen ist.

Eine grosse Unbequemlichkeit dieses Verfahrens besteht darin, dass die Gase nach dem Vorgange Bunsen's von unten eingeführt werden. Wenn aber die Eudiometerröhre

oben nicht zugeschmolzen ist, sondern in einen Glashahn oder Quetschhahn endigt, dann kann man die Gase auch von oben eintreten lassen; in diesem Falle ist es auch nicht nöthig, dass die Quecksilberwanne eine grosse Oberfläche besitzt, wie in Fig. 16 und dieselbe kann einfach durch ein cylindrisches Gefäss ersetzt werden.

Eine derartige Modification ist in Fig. 17 dargestellt. Bei derselben kann man auch Absorptionsflüssigkeiten durch einen auf das Kautschukschlauchstück aufgesteckten Trichter von oben eintreten lassen, statt dieselben von unten aufsteigen zu lassen.

An diese Methode schliesst sich die Verwendung der auf Seite 41—50 beschriebenen Apparate zur Druckmessung bei periodisch wechselndem Volumen an, bei denen aber selbstverständlich auch die Temperatur berücksichtigt werden muss.

3. Bestimmung des Druckes und der Temperatur bei constantem Volumen.

Diese Methode wird ausgeführt mit Hilfe derselben Apparate, welche für die relative Gasmessung durch Bestimmung des Druckes bei constantem Volumen dienen. Die pneumatische Wanne kann natürlich auch verwendet werden. Während aber bei relativen Gasmessungen von den 3 Grössen Druck, Volumen und Temperatur in der Regel nur eine, höchstens zwei bestimmt werden, ist es für die absolute Gasmessung ohne Compensationsvorrichtung unter allen Umständen nothwendig, alle drei zu bestimmen, worauf noch eine Rechnung zur Reduction des Volumens auf einen Normalzustand folgen muss.

Wie man also sieht, ist es auf keine Weise ohne Anwendung einer Compensationsvorrichtung möglich, direct vergleichbare Werthe für die absolute Gasmessung zu erhalten, wie bei der relativen Gasmessung. Dies lässt sich nur mit Hilfe eines Vergleichsgases erreichen.

Allgemeines über gasometrische Compensationsmethoden.

Sicherlich beruht die Zukunft der Gasometrie auf den Compensationsmethoden; vor allem ist es aber die absolute Gasmessung, bei der die Anwendung derselben bald ganz unentbehrlich erscheinen wird. Während nämlich ein Compensator bei der relativen Gasmessung nur dazu dient, das Gasolumen von den äusseren Temperatur- und Druckschwankungen unabhängig zu machen, erfüllt er bei der absoluten Gasmessung noch eine zweite Aufgabe, d. i. die Reduction auf ein Normalvolumen oder auf das Gewicht der zu messenden Gase. Es ist nun klar, dass einerseits alle Compensationsmethoden der absoluten Gasmessung auch für relative Gasmessungen (Gasanalysen) verwendbar sind, weil die Compensation der äusseren Temperatur- und Druckschwankungen unter allen Umständen erfolgt, während umgekehrt die Compensationsmethoden der relativen Gasmessung nur für diese, aber nicht auch die absolute Gasmessung brauchbar sind. Wenn es daher jemals wieder eine ganz allgemein gebräuchliche gasometrische Messmethode geben wird, wie dies seinerzeit die Methode von Bunsen war (so dass ein und derselbe Apparat für alle möglichen gasometrischen Arbeiten Verwendung finden wird) so kann das nur eine der Compensationsmethoden für absolute Gasmessungen sein. In voller Strenge wird dieses Ziel freilich nicht mehr erreicht werden, denn für die weniger exacten Gasanalysen, bei denen ein möglichst einfacher Apparat und möglichste Zeitersparnis die Hauptsache sind, wird die Methode der technischen Gasanalyse immer massgebend sein. Dagegen ist es für exacte Gasmessungen nicht unwahrscheinlich, dass die weiter unten beschriebene Compensationsmethode der absoluten Gasmessung mit Hilfe eines Differentialmanometers, mit der Zeit alle anderen exacten Methoden der absoluten und der relativen Gasmessung verdrängen wird, wenn dieselbe in

ihrer äusseren Form auch noch manche Wandlungen erfahren mag.

Unter gasometrischen Compensationsmethoden versteht man die Anwendung eines eingesperrten Vergleichsgases, welches dieselben Temperaturschwankungen durchzumachen hat, wie das zu messende Gas. Je nachdem es sich um relative oder um absolute Gasmessung handelt, muss der Druck und die Temperatur, unter welchen das Vergleichsgas eingesperrt wurde, bekannt sein, oder aber nur deren Verhältnis zu dem ursprünglichen Druck des zu messenden Gases. Indem man nun den Druck des zu messenden Gases mit dem Druck des Compensationsgases vergleicht, wird man von dem Druck und Temperaturschwankungen der äusseren Atmosphäre unabhängig.

Wie schon aus dem oben Gesagten hervorgeht, gibt es zwei Arten von Compensationsmethoden:

1. Die Compensationsmethoden der absoluten Gasmessung bestehen darin, dass das Volumen des eingesperrten Vergleichsgases einem bestimmten Normalzustande entspricht. Als solchen Normalzustand pflegt man 0° und 760 mm Quecksilberdruck zu wählen; aus praktischen Gründen habe ich mich aber entschlossen, für die gasometrischen Compensationsmethoden von dieser Regel abzugehen, und zwar habe ich mich dafür entschieden, 20° C und 760 mm Quecksilberdruck als Normalzustand zu wählen.[1]) Denn in diesem Falle wird der Druck des eingeschlossenen Vergleichsgases selbtst unter den ungünstigsten Verhältnissen (entweder niedrige Zimmertemperatur und hoher Barometerstand oder hohe Zimmertemperatur bei niedrigem Barometerstand) nur wenig von dem äusseren Luftdruck ab-

[1]) Ursprünglich hatte ich 18° C und 760 mm Druck als Normalvolumen angenommen. (Vgl. Berl. Ber. XXX, 3125.) In Anbetracht der durchschnittlichen Zimmertemperatur und der durchschnittlichen Meereserhebung der meisten Städte ist aber 760 mm und 20° C besser geeignet. (Für sehr hoch gelegene Orte könnte man eventuell ein anderes Normalvolumen annehmen, was aber wegen der Umrechnungen unpraktisch wäre.)

weichen, was bei Anwendung des gebräuchlichen Normalvolumens von 0° und 760 mm nicht der Fall ist. Dies ist ein bedeutender Vortheil; denn bei Anwendung von Wasser- oder Kalilauge als Sperrflüssigkeit kann es sonst unter Umständen (bei hoher Zimmertemperatur und niedrigem Luftdruck) vorkommen, dass man das Druckgefäss ziemlich hoch heben muss, um das Gas auf sein Normalvolumen zusammenzudrücken, was eine grosse Unbequemlichkeit ist. Ferner ist das Einstellen der Sperrflüssigkeit bei Anwendung eines Tropfendifferentialmanometers unbequemer, wenn eine grössere Druckdifferenz vorhanden ist. Bei Anwendung eines Barometerrohres zur Bestimmung des Druckes (siehe unten) muss dasselbe länger sein als 850 mm, während sonst 800 mm unter allen Umständen genügen. Schliesslich werden auch an die Dichtungsstellen bei geringerer Druckdifferenz die geringsten Anforderungen gestellt.

Die Berechnung wird durch die Wahl eines anderen Normalvolumens gar nicht complicirter, wenn man sich das Gewicht von 1 cm^3 der in Betracht kommenden Gase bei 20° C und 760 mm Druck ein für allemal ausgerechnet und in einer Tabelle zusammengestellt hat.

2. Die Compensationsmethoden der relativen Gasmessung bestehen darin, dass man das Vergleichsgas bei der ersten Gasmessung zu Beginn einer Gasanalyse auf denselben Druck und dieselbe Temperatur bringt, wie das zu untersuchende Gas und an diesem Verhältnis im Verlauf ein und derselben Gasanalyse nichts mehr ändert. Man erreicht dies sehr häufig, besonders bei Gasanalysen, in der Weise, dass man sowohl das zu untersuchende Gas als auch das Vergleichsgas vor der ersten Gasmessung einer Analyse mit der äusseren Luft in Verbindung setzt. Um die absolute Grösse des Druckes und der Temperatur, bei welcher das Vergleichsgas eingesperrt wurde, braucht man sich gar nicht kümmern; nur müssen beide Gase im Verlaufe ein und derselben Analyse die gleichen Temperatur- und Druckschwankungen mitmachen.

Compensationsmethoden der relativen Gasmessung.

1. Anwendung der pneumatischen Wanne.

In die mit der Sperrflüssigkeit (Wasser oder Quecksilber) gefüllte, 100 cm^3 fassende Messröhre A (Fig. 18) saugt man etwas weniger als 100 cm^3 des zu untersuchenden Gases ein, z. B. 97 cm^3, indem man diesen Theilstrich in gleiche Höhe mit dem Quecksilberniveau der Wanne bringt, den Hahn a öffnet, und die Sperrflüssigkeit bis zu dem betreffenden Theil-

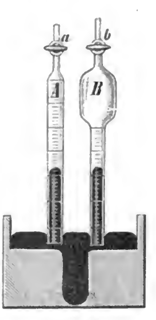


Fig. 18.

strich ablaufen lässt. Dann hebt man die Messröhre so weit, bis das Niveau der Sperrflüssigkeit auf dem untersten Theilstrich 0 sich befindet, und stellt sie in dieser Lage mit Hilfe einer Klammer fest. Hierauf stellt man die zur Compensation dienende Pipette B, welche durch den Glashahn b verschlossen ist, in einer solchen Lage fest, dass das Flüssigkeitsniveau in ihr in gleicher Höhe steht wie in A, und notirt den Theilstrich, auf welchen die Sperrflüssigkeit in B eingestellt ist. Bei allen folgenden Gasmessungen muss das Flüssigkeitsniveau in B auf demselben Theilstrich eingestellt, und das Niveau in A auf die gleiche Höhe

gebracht werden. Man kann dann die Gasvolumina in A direct in Procenten des Anfangvolumens ablesen, unabhängig von den äusseren Druck- und Temperaturschwankungen, vorausgesetzt, dass die Temperatur in A und in B die gleiche ist. Die Wanne C ist dieselbe, welche auf Seite 52 beschrieben wurde. B kann auch oben zugeschmolzen sein. (Vgl. Fig. 35).

Wenn man an Stelle des hier beschriebenen Verfahrens die analoge Compensationsmethode der absoluten Gasmessung anwendet (Fig. 34—37), so kann man die Resultate nicht direct in Volumprocenten erhalten, weil man nicht von den Anfangsvolumen von 100 cm^3 (100 Theilen) ausgeht. Im Uebrigen besteht aber kein Unterschied zwischen diesen beiden Verfahren.

2. Relative Gasmessung durch Compensation mit Hilfe eines Differentialmanometers.

Weitaus die exacteste der gasometrischen Methoden, welche bisher existirt, und welche auch in Zukunft kaum wird übertroffen werden können, besteht in der Anwendung eines empfindlichen Differentialmanometers, welches zwischen das Gasmessgefäss und den Compensator eingeschaltet, die kleinste Druckdifferenz zwischen dem zu messenden Gase und einem unter gleichen Bedingungen stehenden Vergleichsgase angibt. Ein solches Differentialmanometer wurde zum ersten Male von O. Pettersson[1]) im Jahre 1886 zur Bestimmung der Kohlensäure und des Wasserdampfes in der Luft verwendet. Die Anwendbarkeit dieser Methode war aber ursprünglich auf die Bestimmung eines in sehr geringer Menge vorhandenen Gasbestandtheiles beschränkt, wie das ja die Kohlensäure in der Luft ist.

Zwar hatten bereits vor längerer Zeit W. Hempel[2]) und H. Drehschmidt[3]) diese Compensationsmethode zu

[1]) Zeitschr. f. analytische Chemie, XXV. (1886) 467—484; vgl. auch O. Pettersson und A. Palmqvist, Berl. Ber., XX. (1887), 2129 b—.

[2]) Berl. Ber. XX. (1887), 2340 b.

[3]) Berl. Ber. XXI. (1888), 3242.

verallgemeinern versucht, indem sie den Compensator mit einer einfachen Gasbürette verbanden. Um aber auf diese Weise eine grössere Genauigkeit zu erlangen, ist die Fernrohrablesung unbedingt nothwendig, ein Umstand, der die Vortheile der Methode gegenüber der Gasmessung durch absolute Druckbestimmung zum grössten Theile wieder vernichtet. Insbesondere gilt dies für die von Hempel vorgeschlagene Modification.

Erst in jüngster Zeit ist es dem Verfasser[1]) gelungen, die Methode derart zu verallgemeinern, dass die Genauigkeit derselben bei der Messung der verschiedensten Gasvolumina auch in den Ablesungen mit freiem Auge zur Geltung kommt, u. zw. einerseits durch die Anwendung von Gasmessröhren mit Reserveräumen (siehe diese), andererseits durch die Gasmessung bei periodisch wechselndem Volumen.

Obwohl nun auf diese Weise die theoretische Möglichkeit gegeben war, diese Methode, welche man getrost als die in Zukunft einzig und allein in Betracht kommende Methode der exacten Gasmessung bezeichnen kann, ganz allgemein anzuwenden, so war doch noch eine Schwierigkeit zu überwinden, welche der praktischen Anwendung derselben grosse Hindernisse bereitet. Dieselbe bezieht sich auf das Differentialmanometer selbst.

Das Differentialmanometer.

Ich muss zunächst gestehen, dass es mir bisher nicht gelungen ist, ein Differentialmanometer, welches allen meinen Anforderungen genügen würde und welches ich als eine endgiltige Lösung der Frage betrachten könnte, zu construiren. Doch kommen einzelne der nachstehend beschriebenen Formen diesen Anforderungen so nahe, dass man sich mit denselben bis auf Weiteres zufrieden geben kann.

Die Anforderungen, die an ein Differentialmanometer zu stellen sind, sind folgende:

[1]) Berl. Ber. XXX. (1897), 2753.

1. Dasselbe soll ausserordentlich empfindlich sein; eine Druckdifferenz von 0·01 mm Quecksilberdruck soll noch einen deutlichen Ausschlag geben, wenigstens aber eine solche von 0·02 mm Quecksilberdruck.

2. Dasselbe soll keinen in Betracht kommenden schädlichen Raum darstellen.

3. Trotz der grossen Empfindlichkeit soll keine allzu grosse Sorgfalt in der Handhabung nothwendig sein.

Namentlich dieser dritte Punkt macht grosse Schwierigkeiten.

Im allgemeinen kommen zwei Arten von Differentialmanometern in Betracht, nämlich solche, welche in gewöhnlicher Weise durch communicirende Gefässe gebildet werden, und solche, welche durch einen in einer horizontalen Röhre spielenden Flüssigkeitstropfen oder durch eine horizontale Flüssigkeitssäule gebildet werden.

Die erste Art von Manometern kann selbstverständlich nur bei leichten Flüssigkeiten, z. B. Petroleum eine sehr grosse Genauigkeit geben; aber selbst dann lässt sich eine Genauigkeit von 0·01 mm Quecksilberdruck auf diese Weise kaum erreichen. Hingegen ist bei etwas geringeren Anforderungen an die Genauigkeit die Form einer U-Röhre insofern empfehlenswerth, als sie der dritten Anforderung gut entspricht. Bei Verwendung von Quecksilber hingegen ist diese Form für sehr exacte Druckmesssungen ganz ausgeschlossen, weil schon ein ziemlich bedeutender Druck nöthig ist, um das Quecksilber in den einen Schenkel um eine sichtbare Höhe zu heben. Selbst durch Fernrohr-Ablesung lässt sich nicht die grösste Genauigkeit erreichen. Für weniger exacte Gasmessungen wende ich hingegen ein solches gewöhnliches Quecksilbermanometer unter Umständen an, besonders für absolute Gasmessungen. (Vgl. Fig. 38.)

Für die Verwendung eines Quecksilbertropfens resp. einer kurzen Quecksilbersäule, welche sich in einer horizontalen Röhre bewegt, fallen diese theoretischen

Bedenken weg. In Folge dessen erschien mir die Construction eines Quecksilbertropfen-Differentialmanometers schon von Anfang an als ideale Lösung der Frage, insbesondere da durch die Verwendung von Thermometer-Capillaren das Herausschleudern des Quecksilbertropfens aus einer engen Röhre verhindert werden kann. Leider führten aber meine in Gemeinschaft mit dem Glasbläser Herrn Paul Haack ausgeführten Versuche in dieser Richtung zu so schlechten Ergebnissen, dass ich sie alsbald aufgab. Dagegen entnehme ich einer brieflichen Mittheilung von Herrn Dr. Malfatti[1]) in Innsbruck folgendes:

»Die Beweglichkeit eines Quecksilbertropfens in einer horizontalen Röhre ist wirklich auffallend gering. Die Ursache dürfte darin zu finden sein, dass die freien Kuppen zuerst stark deformirt werden müssen, ehe Bewegung des Tropfens eintritt. Je reiner und glatter jedoch die Glaswand ist (auskochen mit NO_3H) und je reiner das Quecksilber ist, desto leichter bewegt sich der Tropfen«.

»Ganz auffallend steigt die Beweglichkeit, wenn die Röhre geschmiert wird, z. B. durch wässerige Lösung von Quecksilbersalzen (was aber für Ihre Zwecke nicht angeht), oder durch Paraffinöl (paraffinum liquidum). Natürlich darf man nur sehr wenig nehmen.«

Auf Grund dieser Mittheilung scheint die Verwendung eines Quecksilbertropfens als Differentialmanometer also auch für exacte Druckmessungen doch nicht so ganz unmöglich zu sein, als ich ursprünglich glaubte. Sollte sich der Vorschlag von Herrn Dr. Malfatti bewähren, dann muss das Differentialmanometer folgende bereits früher von mir beschriebene Form erhalten (Fig. 19): Der Quecksilbertropfen bewegt sich in einer 1—1·5 mm weiten Röhre, welche horizontal sein muss, um den Einfluss seines Eigengewichts zu eliminiren. Diese Röhre verengt sich zu beiden Seiten dieser

[1]) Herr Dr. Malfatti war so freundlich, dieser Frage auf eine mündliche Besprechung hin näher zu treten, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

3—4 cm langen Erweiterung zu einer sehr engen, flachgedrückten Capillare, wie sie zu Thermometerzwecken gebraucht werden; die äussere Form derselben hat keine Bedeutung. Da nun der Quecksilbertropfen dem Eindringen in eine so feine Capillare einen ziemlich bedeutenden Widerstand entgegensetzt, so ist selbst bei ziemlich sorglosem Arbeiten nicht zu befürchten, dass derselbe aus der Erweiterung der Capillare herausgetrieben werden könnte. Aus diesem Grunde ist ein solches Quecksilbertropfen-Differentialmanometer für alle jene Zwecke, wo die Empfindlichkeit desselben ausreicht, sehr zu empfehlen.

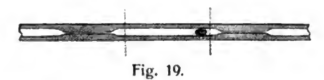


Fig. 19.

Was die Thermometercapillare zu beiden Seiten der 1 mm weiten Capillare, in welcher der Quecksilbertropfen sich befindet, betrifft, so glaubte ich ursprünglich, dass dieselben einem langsamen Luftstrome keinen erheblichen Widerstand entgegensetzen können. Dies ist aber nicht der Fall. Thatsächlich ist eine sehr enge Capillare im Stande, einen Luftstrom nicht nur zu verlangsamen, sondern denselben vollständig aufzuhalten, wenn der Druck nicht gross genug ist, um die Reibung und Adhäsion der Luft zu überwinden. So fand ich zum Beispiel bei einer ausserordentlich engen Thermometercapillare von 20 cm Länge, dass ein Ueberdruck von 10 mm Quecksilberdruck nicht mehr genügt, um Luft durch dieselbe durchzupressen. Es scheint demnach in ausserordentlich dünner Schichte der Unterschied zwischen der Adhäsion der Luft und einer Flüssigkeit nicht allzu bedeutend zu sein. Dieser Umstand muss natürlicher Weise die Empfindlichkeit eines Differentialmanometers bei Anwendung von sehr engen Thermometercapillaren ausserordentlich herabsetzen. Da aber die Reibung der Länge der Capillare proportional ist, so kann man sich dadurch

helfen, dass man die eng capillaren Stellen nur ganz kurz wählt. Bestimmte Angaben über die Länge der Thermometercapillaren kann man nicht machen, weil dieselbe für jede Capillare verschieden ist. Bei den von mir verwendeten Thermometercapillaren war noch eine Länge von 2—5 cm zulässig, ohne die Empfindlichkeit des Manometers zu beeinträchtigen, d. h. dieselben lassen noch bei einem Ueberdruck von 0·01 mm Quecksilberdruck einen langsamen Luftstrom durch, ohne denselben gänzlich aufzuhalten. Bei der allerfeinsten Sorte der im Handel vorkommenden Thermometercapillaren hingegen ist nur eine Länge von 1 mm zulässig. Diese Versuche wurden (ebenfalls gemeinsam mit Herrn Haack) nur mit feuchter Luft ausgeführt, da die Durchlässigkeit für trockene Luft nur eine theoretische Bedeutung hätte.

Ein nach diesen Grundsätzen construirtes Quecksilbertropfen-Differentialmanometer ist in Fig. 19 abgebildet. Dasselbe muss natürlicher Weise nicht geradlinig sein, wie dies in der Figur dargestellt ist, da seine äussere Gestalt vollständig belanglos ist. Nur ist es nothwendig, dass die 1 mm weite Erweiterung zwischen den beiden Thermometercapillaren, innerhalb deren der Quecksilbertropfen spielt, wenigstens in der Mitte horizontal ist. Zu beiden Seiten kann dieselbe beliebig (aufwärts) gebogen sein.

Was nun die technische Herstellung einer solchen Capillare betrifft, so versuchte ich zunächst, dieselben aus einem einzigen Stücke zu verfertigen, indem ich eine Thermometercapillare nahm und die Erweiterungen durch Aufblasen herstellte. Dies hat sich nicht bewährt. Die in Fig. 19 abgebildete Capillare besteht nun aus drei Stücken, die in Fig. 20 abgebildete aus fünf Stücken. Die Stellen, wo dieselben zusammengeschmolzen sind, sind durch punktirte Linien angedeutet. Die beiden äusseren Theile sind nicht aus einer in der Mitte verengten Röhre, sondern aus einer zu beiden Seiten erweiterten Thermometercapillare hergestellt. Uebrigens könnten die beiden Verengungen auch einfach durch zwei Pfropfen aus Glaswolle ersetzt werden.

Ganz neue Schwierigkeiten entstehen, wenn man an Stelle des Quecksilbertropfens eine andere Manometerflüssigkeit anwendet. In erster Linie kommt hier wohl Wasser in Betracht, weil die Tension desselben beim Arbeiten mit feuchten Gasen keinen Fehler verursachen kann. Auch ist nicht zu befürchten, dass ein Wassertropfen durch die enge Thermometercapillare hindurch allzu rasch verdunsten kann.

Die grösste Empfindlichkeit und auch sonst manche Annehmlichkeiten besitzt ein Differentialmanometer, welches aus einem Tropfen Benzin oder niedrig siedendem Petroleum gebildet wird. Doch kann durch die hohe Dampftension des Benzins bei Gasmessungen leicht ein Fehler hervorgerufen werden. Dieser Fehler lässt sich durch Anwendung von Paraffinöl vermeiden; dafür besitzt Paraffinöl einen anderen Fehler, nämlich, dass es in ziemlich dicker Schichte an der Glasoberfläche anhaftet, so dass ein aus demselben gebildeter Tropfen bei rascherer Bewegung stark an Volumen verliert und oft ganz verschwindet. In Folge dessen ist Paraffinöl nicht in Form eines Tropfens anwendbar, sondern nur bei einem Manometer in Form einer U-Röhre. Um ein Mittelding zwischen Benzin und Paraffinöl anzuwenden, bediene ich mich jetzt gewöhnlich eines Petroleums, welchem sowohl die niedrig siedenden als auch die hoch siedenden Fractionen fehlen (Kaiseröl). Um bequemer ablesen zu können, kann man das Kaiseröl färben.

Gegenüber dem Quecksilber besitzen alle diese Flüssigkeiten den Nachtheil, dass ein Tropfen derselben nicht zwischen zwei Thermometercapillaren eingesperrt werden kann; denn während Quecksilber durch die Haarröhrchenwirkung vor dem Eindringen in die Thermometercapillare bewahrt wird, werden andere Flüssigkeiten im Gegentheil gewaltsam in dieselben eingesogen. Trotzdem geht es kaum an, den Flüssigkeitstropfen einfach in einem, der ganzen Länge nach gleich weiten gebogenen Röhrchen spielen zu lassen; denn durch eine kleine Unachtsamkeit kann dann der Tropfen, ehe

man sich dessen versieht, weiss Gott wohin geschleudert werden, ein Uebelstand, dem gewiss alle, die mit den Apparaten von Otto Pettersson, Pettersson und Palmquist etc. gearbeitet, sehr störend empfunden haben. Um das Herausschleudern des Flüssigkeitstropfens zu verhindern, bediene ich mich auch in diesem Falle der Thermometercapillare, wenn auch in etwas anderer Weise als bei Quecksilber. Diejenige Form eines Differentialmanometers, welche ich bei Verwendung eines Tropfens Kaiseröl am besten erprobt habe, ist in Fig. 20 abgebildet.

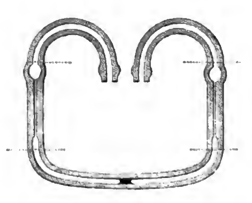


Fig. 20.

Die horizontale Röhre, innerhalb welcher der Petroleumtropfen spielen soll, ist 10—11 cm lang und 1 mm weit. Zu beiden Seiten ist sie rechtwinkelig aufwärts gebogen und setzt sich noch 2—4 cm weit fort, bevor sie in die enge Thermometercapillare übergeht. Letztere ist bei der von mir verwendeten Sorte von Thermometercapillaren 3—5 cm lang, doch habe ich bereits oben erwähnt, dass sich in Bezug darauf keine ganz allgemeinen Angaben machen lassen, da die Länge der Thermometercapillare von ihrer Weite abhängt. Die beiden Thermometercapillaren sind an ihrem oberen Ende zu kleinen Kugeln aufgeblasen, welche schätzungsweise einen Inhalt von 0·03—0·04 cm^3 besitzen. An diese Kugelräume schliessen sich wieder Capillaren von $\frac{1}{2}$—1 mm lichter Weite an, welche beide zum Anstecken eines Schlauches hergerichtet sind.

Wenn nun zu beiden Seiten des Differentialmanometers der gleiche Druck herrscht, so soll der Flüssigkeitstropfen seine normale Ruhelage in der Mitte des Differentialmanometers einnehmen. Damit der Tropfen diese Ruhelage von selbst annimmt und darin verharrt, kann die horizontale Röhre leicht nach abwärts gebogen sein, doch darf diese Biegung, wenigstens in der Mitte, kaum merklich sein, um die Empfindlichkeit nicht zu stören. Bei der kleinsten Druckveränderung auf einer Seite des Differentialmanometers führt der Index eine seitliche Bewegung aus, welche man an einer kleinen aufgeätzten Scala oder an einem aufgeklebten Papierstreifen beobachten kann. Wenn grössere Druckdifferenzen in Betracht kommen, vermeide man es, einen grösseren Ausschlag des Index herbeizuführen, zum Mindesten aber hüte man sich, den Flüssigkeitstropfen in die Nähe der Thermometercapillare gelangen zu lassen. Dies ist bei einiger Uebung und Achtsamkeit gar nicht schwer, da die beiden Thermometercapillaren eine rasche Bewegung des Index nicht zulassen. Denn wenn auch die Thermometercapillaren so gewählt sind, dass sie einem langsamen Luftstrome keinen messbaren Widerstand entgegensetzen, so steigt dieser Widerstand sehr rasch einem schnelleren Luftstrome gegenüber. Da also die vor den Flüssigkeitstropfen hergetriebene Luft durch die Thermometercapillare nicht rasch genug ausweichen kann, so hat man meiner Erfahrung nach immer noch genügend Zeit, um die Bewegung des Index in die entgegengesetzte zu verwandeln, eventuell dieselbe durch Schliessen eines Hahnes zum Stillstande zu bringen.

Wenn aber der Flüssigkeitstropfen durch Unachtsamkeit doch bis zu der Thermometercapillare gelangt ist, so wird er von derselben begierig eingesogen und darin festgehalten. Einem Austritt aus der Thermometercapillare in den oberhalb desselben befindlichen Kugelraum setzt er einen sehr erheblichen Widerstand entgegen; ein Herausschleudern aus diesem Kugelraum ist schwer möglich. Also selbst wenn während einer Gasanalyse der Index in die Thermometer-

capillare gelangt, ist die betreffende Analyse noch nicht verloren, da man die Flüssigkeit ja einfach wieder aus derselben absaugen, respective hinauspressen kann. Nur macht sich dann noch längere Zeit hindurch der Uebelstand bemerkbar, dass kleine zurückgebliebene Flüssigkeitsmengen sich in der Thermometercapillare immer wieder zu kleinen Tröpfchen sammeln, welche man jedesmal nach unten zu hinaustreiben muss. Bei Verwendung von Paraffinöl macht sich das äusserst störend bemerkbar; bei Verwendung von Kaiseröl oder anderen weniger zähen Flüssigkeiten (Benzin) ist die Sache hingegen gar nicht so arg.

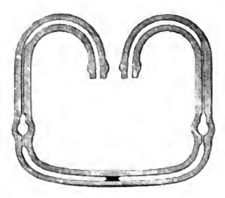


Fig. 21.

Dies ist der einzige Uebelstand des in Fig. 20 abgebildeten Tropfen-Differentialmanometers, und derselbe lässt sich bei einigermassen sorgfältigem Arbeiten leicht vermeiden. Grössere Geschicklichkeit würde es schon erfordern, wenn man, um die Empfindlichkeit des Differentialmanometers noch zu erhöhen, die Capillare, innerhalb deren der Index spielt, statt 1 mm nur $^1/_4 - ^1/_2$ mm weit wählt, da sich der Tropfen dann natürlich viel schneller bewegt. Auch dagegen suchte ich Auskünfte zu finden. Am einfachsten wäre es wohl, die Capillare nur in der Mitte, dort wo das Differentialmanometer ja bei kleinen Ausschlägen am empfindlichsten sein soll, so eng zu wählen, während sich dieselbe zu beiden Seiten erweitert, bevor sie in die Thermometercapillare über-

geht. Auch könnte man die beiden kleinen Kugelräume statt oberhalb der Thermometercapillare unterhalb derselben anbringen, oder aber zwei Kugelräume auf beiden Seiten anwenden, eine oberhalb, eine unterhalb der Thermometercapillare. Man riskirt dann freilich, dass, wenn der Tropfen in den Kugelraum hineingelangt, die betreffende Analyse verloren geht; dafür aber ist es nahezu ausgeschlossen, dass die Flüssigkeit in die Thermometercapillare eindringt. Eine andere ähnliche Modification ist in Fig. 21 abgebildet.

Die Capillare, innerhalb derer der Flüssigkeitstropfen spielt, ist nur $^1/_4 - ^1/_2$ mm (eventuell noch weniger) weit.

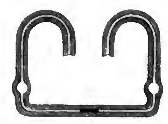


Fig. 22.

Dieselbe besitzt im aufsteigenden Theil zu beiden Seiten eine kurze Verengung, in welcher sich ein kleiner Kugelraum von ungefähr 0·01 – 0·02 cm^3 Inhalt unmittelbar anschliesst. Im weiteren Verlaufe sind dann beiderseits die Thermometercapillaren eingeschaltet, welche schliesslich wieder in gewöhnliche Capillaren von $^1/_2$ mm Weite übergehen. Die beiden Kugelräume sind bei einem Inhalt von 0·01 cm^3 genügend gross, da ein Flüssigkeitstropfen in einer $^1/_2$ mm weiten Capillare bei einer Länge von 10 – 12 mm nur einen Raum von 0·002 cm^3 einnimmt.

Wenn man die Thermometercapillare in die Nähe der beiden Enden versetzt, dann gelangt man zu dem in Fig. 22 abgebildeten Tropfen-Differentialmanometer, welches ebenso wie das in Fig. 21 abgebildete eine ausserordentlich grosse Empfindlichkeit besitzt. Die Empfindlichkeit ist um so grösser, je enger die Capillare ist

Bei Fig. 21 und 22 könnten die Thermometercapillaren auch ganz wegfallen.

Ein etwas anderes Princip ist in Fig. 23 und 24 dargestellt. Dasselbe beruht darauf, den Flüssigkeitstropfen durch Haarröhrchenwirkung in der Näheseiner normalen Ruhestellung festzuhalten, um ein Herausschleudern desselben zu verhindern. Zu diesem Zwecke besitzt die Capillare in Fig. 23 in der Mitte eine Verengung zu einer Thermometercapillare, welche bei normaler Ruhelage

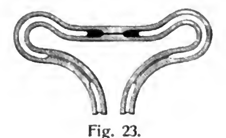


Fig. 23.

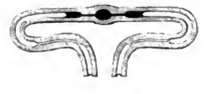


Fig. 24.

die Mitte des Flüssigkeitstropfens bildet. Beim Auftreten einer Druckdifferenz wird das eine Ende des Flüssigkeitstropfens bis in die Thermometercapillare hineingetrieben und darin mit einer nicht unbedeutenden Kraft festgehalten, so dass sich bei einiger Sorgfalt das Herausschleudern des Flüssigkeitstropfens leicht vermeiden lässt. Noch grössere Sicherheit gegen das Herausschleudern des Index bieten zwei Verengungen, zwischen denen ein kleiner Kugelraum sich befindet. (Fig. 24.) Die Thermometercapillaren, welche nur dazu dienen, den Luftstrom abzuschwächen resp. zu verlangsamen, sind hier nicht unbedingt nöthig.

Auch den in Fig. 23 und 24 abgebildeten Differentialmanometern könnte man eine ähnliche Form geben wie Fig. 20—22.

Ich will nun übergehen zu solchen Differentialmanometern, welche nicht durch einen Flüssigkeitstropfen, sondern durch eine längere Flüssigkeitssäule in Form einer U-Röhre gebildet werden. Solche längere

Flüssigkeitssäulen bilden schon durch ihr Eigengewicht einen gewissen Schutz gegen das plötzliche Hinausgeschleudertwerden. Dies gilt insbesondere für Quecksilber. Doch ist es wohl auch in diesem Falle gut, den Schutz durch Capillarwirkung zu verstärken. Ein derartiges Manometer ist in Fig. 25 abgebildet. Wenn nun durch eine grössere Druckdifferenz der Flüssigkeitsspiegel in dem einen Schenkel bis in die Thermometercapillare hineingelangt, so wird er darin festgehalten, so dass ein vollständiges Entfernen der Flüssigkeit aus dem Manometer nicht leicht möglich ist. Anstatt nun das Flüssigkeitsniveau, wie ich es thue, 1–2 cm oberhalb der Thermometercapillare stehen zu lassen, hat mir

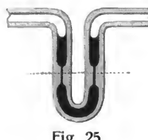
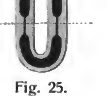



Fig. 25.

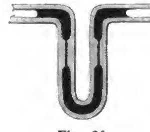


Fig. 26.

Herr Dr. Malfatti in der bereits oben erwähnten brieflichen Mittheilung empfohlen, nur so viel Flüssigkeit einzufüllen, dass das Niveau sich innerhalb der Thermometercapillaren befindet, was durch den punktirten Strich in Fig. 25 angedeutet ist. Dies soll bezwecken, dass die einer Verschiebung der Flüssigkeit entsprechende Volumsänderung dann sehr gering ist. Doch kommt diese Volumsänderung bei kleinen Ausschlägen des Manometers auch sonst nicht sehr in Betracht.

Da die Empfindlichkeit derartiger Manometer durch das Eigengewicht der Flüssigkeit vermindert wird, so ist es besser, wenn sich das Flüssigkeitsniveau nicht in verticaler, sondern in horizontaler Richtung bewegt, wie dies durch Fig. 26 angedeutet ist. Statt der beiden eingeschalteten Thermometercapillaren würde auch eine einzige genügen.

Auf die Beschreibung weiterer Modificationen will ich verzichten, da dieser' Gegenstand ohnedies schon einen unverhältnismässig breiten Raum in Anspruch genommen hat. Doch sind einige der hier nicht besprochenen Modificationen an den weiter unten beschriebenen Apparaten angebracht. So z. B. steht bei Fig 38 ein Differentialmanometer in Verwendung, in welchem die U-förmige Quecksilbersäule durch zwei Verengungen eingeschlossen ist.

Wie bei den meisten anderen Methoden kann die Gasmessung auch bei Anwendung eines Differentialmanometers

a) bei continuirlich wechselndem Volumen,
b) bei periodisch wechselndem Volumen,
c) bei constantem Volumen

ausgeführt werden.

a) Gasmessung bei continuirlich wechselndem Volumen.

Das Volumen des im Compensator eingeschlossenen Vergleichsgases ist entweder unveränderlich, wenn nämlich der Compensator unten zugeschmolzen ist, oder aber im anderen Falle mit Hilfe der Sperrflüssigkeit veränderlich. In beiden Fällen muss das Volumen des Vergleichsgases während ein und derselben Analyse unverändert bleiben. Von diesen beiden Varianten soll nur die erste hier an einem Beispiele erläutert werden; die zweite, welche für die relative Gasmessung von geringerer Bedeutung ist, wird in diesem Capitel nur ganz kurz erwähnt werden, da sie ja bei der absoluten Gasmessung von Neuem vorkommen wird.

Beschreibung: In einem cylindrischen Wassergefässe (Fig. 27), in welchem mit Hife eines Rührers eine gleichmässige Temperatur hergestellt werden kann, befindet sich die zweischenkelige Messröhre mit Reserveräumen (siehe diese) A—B, welche durch ein System von Schläuchen mit dem gemeinsamen Druckgefäss D communicirt, und der Compensator C. Erstere fasst in ihren beiden Schenkeln

A und B, deren einer mit einer Theilung versehen ist, von den untersten Marken angefangen bis zum Vierweghahn h'

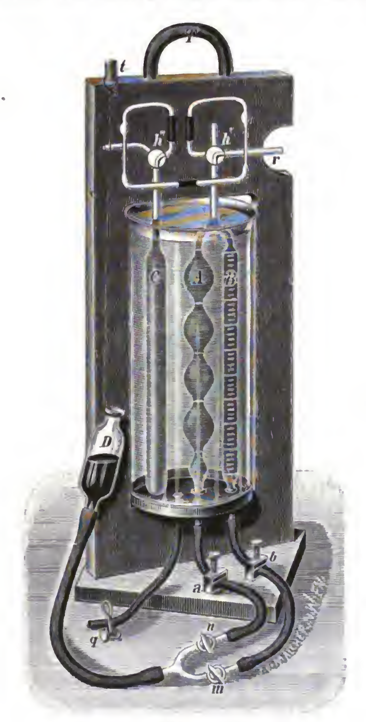


Fig. 27.

(Fig. 70—73) 100 cm^3. Durch den Hahn h' kann das Messgefäss nicht nur mit dem rechts befindlichen, in die äussere Luft führenden Rohransatz r, sondern auch nach links mit

einem eben solchen nach oben gebogenen verbunden werden. Dieser Letztere steht durch ein Kautschukschlauchstück in gasdichter Verbindung mit einer gebogenen Capillare, welche durch ein zweites Kautschukschlauchstück mit dem Compensator verbunden ist und als Differentialmanometer dient, indem ein in ihr befindlicher Flüssigkeitstropfen, der Index, jede Druckdifferenz zwischen dem Compensator und dem Messgefäss durch seine verschiedene Stellung anzeigt.

Der Compensator C (auch Compensationsröhre genannt), auf dessen Boden sich ein wenig Wasser befindet, kann durch den Dreiweghahn h'' (Fig. 74—76) entweder mit dem Differentialmanometer oder mit einem Rohransatz verbunden werden, welcher zur äusseren Luft führt. Der Dreiweghahn h'' kann auch durch zwei einfache Glashähne ersetzt werden, deren einer sich oberhalb des Compensators befindet, während der andere eine capillare Tubulatur abschliesst. Die beiden Schläuche, welche unterhalb des Wassercylinders, der die Haupttheile des Apparates umgibt, mit den beiden Schenkeln des Messgefässes verbunden sind, sind mit den Klemmschrauben a und b versehen und vereinigen sich in einem mit den Glashähnen m und n versehenen Gabelrohr zu einem einzigen Schlauch, welcher zu dem Quecksilberreservoir führt.

Ausführung von Gasmessungen: Die erste Gasmessung (Abmessung von 100 cm^3, resp. 100 Theilen des zu messenden Gases) erfolgt in gewöhnlicher Weise nach der allgemeinen Methode (S. 17), indem man zuerst einen kleinen Ueberschuss des zu untersuchenden Gases einsaugt, dann in beiden Schenkeln A und B auf die unterste Marke einstellt und den Ueberdruck durch kurzes Oeffnen von h' nach aussen entweichen lässt. Nun hat man 100 cm^3 des Gases bei dem Druck der äusseren Luft zur Absperrung gebracht. Um auch im Compensator denselben Druck herzustellen, braucht man nur den Hahn h'' auf einen Augenblick nach aussen zu öffnen. Da jetzt auf beiden Seiten gleicher Druck herrscht, so wird der Index seine normale Ruhelage in der

Mitte des Differentialmanometers beibehalten, wenn man durch h' und h" die Verbindung zwischen Messgefäss und Compensator herstellt. Nach der Abmessung der zu untersuchenden Gasprobe dürfen die beiden Hähne h' und h" nicht mehr nach aussen geöffnet werden.

Alle folgenden Messungen geschehen dadurch, dass man im Messgefäss genau denselben Druck erzeugt, welcher im Compensator herrscht, indem man die Sperrflüssigkeit im Messgefäss so einstellt, dass der Index dieselbe Stellung einnimmt, wie bei der ersten Gasmessung. (Hiebei empfiehlt es sich, die beiden Hähne h' und h" nur für die feinere Einstellung, welche mit Hilfe der Klemmschrauben a und b erfolgt, gleichzeitig zu öffnen.) Es ist einleuchtend, dass man dadurch stets im Stande ist, die Luft im Messgefäss genau auf denselben Druck, welcher in C herrscht, zurückzuführen.

Auf diese Weise kann man alle Resultate bei Gasanalysen mit grosser Genauigkeit direct in Volumprocenten ablesen und zwar unabhängig von den äusseren Temperatur- und Druckschwankungen, wenn nur die Gase im Messgefäss und im Compensator den gleichen Temperaturschwankungen unterworfen sind, was man dadurch erreicht, dass man bei allen exacten Gasmessungen das Wasser, welches die Haupttheile des Apparates umgibt, gehörig umrührt. Wenn Quecksilber als Sperrflüssigkeit verwendet wird, so muss sich über demselben in einem der beiden Schenkel des Messgefässes oder auch in beiden ein Wassertropfen befinden.

Eine Modification des Verfahrens besteht darin, dass die erste Gasmessung nicht unter dem Drucke der äusseren Atmosphäre ausgeführt wird, sondern unter dem Drucke, welcher im Messgefässe nach der Abmessung von 100 cm^3 des zu untersuchenden Gases herrscht. Dieses Verfahren, welches die Verbindung des Compensators mit der äusseren Luft entbehrlich erscheinen lässt (einfacher Glashahn an Stelle des Dreiweghahnes h") wird, wie oben erwähnt, dadurch ermöglicht, dass das Volumen des im Compensator

eingeschlossenen Vergleichsgases nicht wie bei Fig. 27 unveränderlich ist, sondern mit Hilfe der Sperrflüssigkeit in ähnlicher Weise geändert werden kann, wie bei dem Messgefäss. Der Compensator C ist nämlich in diesem Falle nicht unten zugeschmolzen, sondern er durchbricht den Boden des Wassercylinders und communicirt durch einen Schlauch mit einem besonderen Druckgefäss. Selbstverständlich würde auch ein einziges Druckgefäss für A, B und C genügen. (Vgl. Fig. 40.)

Die erste Gasmessung (Abmessung von 100 cm^3) besteht bei dieser Modification darin, dass man einfach das zu untersuchende Gas bis zu den untersten Marken in beiden Schenkeln A und B eintreten lässt, ohne sich um den Druck desselben zu kümmern. Dann stellt man in C den gleichen Druck her wie im Messgefäss, indem man das Quecksilberniveau derart einstellt, dass der Index vom Differentialmanometer seine normale Ruhelage in der Mitte der Scala einnimmt. An dieser Stellung des Flüssigkeitsniveaus in C darf nunmehr für den weiteren Verlauf der Analyse nichts mehr geändert werden, und bei allen folgenden Gasmessungen erfolgt die Einstellung der Sperrflüssigkeit im Messgefäss derart, dass der Index dieselbe Ruhestellung einnimmt, wie bei der ersten Gasmessung.

Die Anwendung eines Tropfen-Differentialmanometers für gasometrische Compensationsmethoden gestattet eine solche Genauigkeit der Gasmessung, dass dieselbe durch Ablesungen in einer zweischenkeligen Messröhre mit Reserveräumen gar nicht ausgenützt werden kann, wenn alle Volumina innerhalb eines grossen Intervalles messbar sein sollen. Man könnte freilich die Höhe des Messgefässes vergrössern, aber dies hätte nicht nur den Nachtheil, dass der Apparat unbeweglicher und schwerer zu handhaben wäre, sondern auch die Genauigkeit leidet darunter, indem sich eine gleichmässige Temperatur in allen Theilen des Apparates umso schwerer herstellen lässt, je grösser die Höhe des Apparates ist. Man wird deshalb unter Umständen, wenn sehr grosse

Genauigkeit gefordert wird, die dreischenkelige Messröhre mit Reserveräumen (Fig. 50) anwenden müssen, oder aber die Gasmessung bei periodisch wechselndem Volumen; letztere besonders dann, wenn das Intervall, innerhalb dessen alle Volumina messbar sein müssen, 50%/v nicht übersteigt.

b) Gasmessung bei periodisch wechselndem Volumen.

Anstatt alle Gasmessungen an dem zu untersuchenden Gase selbst vorzunehmen, indem man das Volumen bestimmt, welches dasselbe einnehmen muss, um denselben Druck zu besitzen wie ein Vergleichsgas, dessen Volumen während der Dauer einer Analyse constant erhalten wird, und welches ebenso wie das zu untersuchende Gas mit Wasserdampf gesättigt und auch den gleichen Temparaturschwankungen ausgesetzt ist, kann man auch umgekehrt verfahren und die Gasmessungen an dem Vergleichsgase im Compensator vornehmen, indem man das Volumen bestimmt, welches ein mit Wasserdampf gesättigtes Vergleichsgas einnehmen muss, um denselben Druck zu besitzen, wie das zu untersuchende Gasgemenge, welches denselben Temperaturschwankungen ausgesetzt und ebenfalls mit Feuchtigkeit gesättigt ist. Das Volumen des zu untersuchenden Gases kann hiebei entweder constant sein oder periodisch oder auch continuirlich wechselnd. Einen besonderen Vortheil bietet dieses Verfahren aber gegenüber dem unter a) beschriebenen nur bei periodisch wechselndem Volumen des zu messenden Gases.

Beschreibung des Apparates: A und B (Fig. 28) sind zwei Pipetten, welche oben durch eine gebogene, mit Hilfe zweier Kautschukschlauchstücke angesetzte Capillare, das Differentialmanometer, mit einander verbunden sind, und unten durch ein System von Schläuchen mit Hilfe der Klemmschrauben f und g und der Glashähne r und s mit dem Quecksilberreservoir C in Communication gebracht werden

können. Dieselben sind von einem gemeinsamen Wassermantel umgeben.



Fig. 28.

Das Messgefäss A, welches für das zu untersuchende Gas bestimmt ist, fasst von dem Hahn h' (über dessen Construction siehe Fig. 70—73) bis zur Marke a 100 cm³ und ist durch die mit den Marken b, c, d und e versehenen Ein-

schnürungen in eine Anzahl von Abschnitten getheilt, von denen die vier unteren (im Maximum) 20 cm^3, 16 cm^3, 12·8 cm^3 und 10·24 cm^3 fassen, während sich darüber zwischen e und h' noch ein Raum von 40·96 cm^3 befindet.

Der Compensator B fasst von dem Dreiweghahn h" (Fig. 74—76) bis zur Marke m 100 cm^3, von da bis n noch 25 cm^3 und ist zwischen m und n mit einer Theilung in Cubikcentimeter und deren Unterabtheilungen versehen. Mit Hilfe dieser Scala sind alle möglichen im Messgefässe zur Absperrung gebrachten Gasvolumina zwischen 32·77 cm^3 und 100 cm^3 genau messbar.

Von den hier angegebenen Volumsverhältnissen ist nur das Volumen des untersten Abschnittes des Gasmessgefässes zwischen a und b (und die Anzahl derselben) frei gewählt, und kann beliebig verändert werden.[1]) Wenn man sich aber einmal entschieden hat, wie gross das Volumen zwischen a und b sein soll, z. B. im vorliegenden Fall 20 cm^3, dann ist man in Bezug auf die übrigen Volumsverhältnisse bereits gebunden. Die Scala zwischen m und n z. B. muss mindestens ein solches Volumen umfassen, dass sie für den untersten Abschnitt (20 cm^3, resp. 20%v) vollkommen ausreicht, d. h. man soll dasselbe Gasvolumen entweder auf die Marken a und n oder auch auf die Marken b und m einstellen können. Wenn man demnach das Volumen zwischen m und n mit x bezeichnet und das Volumen h" und m mit 100, dann muss sich verhalten:

$$x : (100 + x) = 20 : 100;$$
$$x = 25.$$

Die Scala zwischen m und n muss demnach mindestens 25 cm^3 umfassen, wenn sie für den 20 cm^3 betragenden Abschnitt zwischen den Marken a und b ausreichen soll. Wenn nun das Volumen der einzelnen Abschnitte des Messgefässes

[1]) Eventuell kann man auch den Inhalt der Scala zwischen m und n als die unabhängig veränderliche auffassen; in diesem Falle sind die anderen Grössen als abhängig veränderlich zu betrachten.

dieser correspondirenden Scala von 25 cm^3 entsprechen soll, so müssen dieselben den unten stehenden Gleichungen gemäss von unten nach oben an Volumen abnehmen. Bezeichnen wir den Gesammtinhalt des Messgefässes mit 100, und das Volumen der einzelnen Abschnitte in der Reihenfolge von unten nach oben mit den aufeinander folgenden römischen Ziffern, so gelten folgende Gleichungen:

$$\mathrm{I} : 100 = 25 : 125; \qquad \mathrm{I} = 25 \frac{100}{125} = 20 \ cm^3$$
$$\mathrm{II} : (100 - \mathrm{I}) = \mathrm{I} : 100; \qquad \mathrm{II} = \mathrm{I} \frac{100 - \mathrm{I}}{100} = 16 \ cm^3$$
$$\mathrm{III} : (100 - \mathrm{I} - \mathrm{II}) = \mathrm{I} : 100; \qquad \mathrm{III} = \mathrm{I} \frac{100 - \mathrm{I} - \mathrm{II}}{100} = 12{\cdot}8 \ cm^3$$
$$\mathrm{IV} : (100 - \mathrm{I} - \mathrm{II} - \mathrm{III}) = \mathrm{I} : 100; \qquad \mathrm{IV} = \mathrm{I} \frac{100 - \mathrm{I} - \mathrm{II} - \mathrm{III}}{100} = 10{\cdot}24 \ cm^3$$

u. s. w.

Nur bei einer solchen Anordnung ist es möglich, die Länge der correspondirenden Scala für die einzelnen Abschnitte vollständig auszunützen. Dies ist aber durchaus nicht unbedingt geboten, unter Umständen auch gar nicht möglich. In solchen Fällen sind die aus der Rechnung sich ergebenden Werthe nur als Maximalwerthe zu betrachten, über die hinaus die Gasmessung aufhören würde, eine continuirliche zu sein, indem die Gasvolumina innerhalb gewisser Intervalle nicht mehr messbar wären. Die einzelnen Abschnitte sind also in Wirklichkeit derart herzustellen, dass sie möglichst wenig kleiner sind als die durch Rechnung gefundenen Maximalwerthe. Das Volumen der einzelnen Abschnitte muss natürlicher Weise genau ermittelt sein.

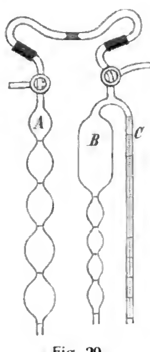
Was nun den Durchmesser der mit Marken versehenen Einschnürungen des Messgefässes betrifft, so wird derselbe im Allgemeinen (im Maximum) ebenso gross sein, wie der Durchmesser des mit einer Scala versehenen unteren Theiles des Compensators, weil der durch falsche Einstellung auf diese Marken hervorgerufene Fehler nicht grösser sein darf als ein Fehler durch eine um eben so viel falsche Einstellung an der Scala.

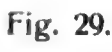
Ausführung der Gasmessungen: Zunächst wird der Compensator B bis zur Marke m mit atmosphärischer

Luft gefüllt, indem man ihn, während durch den Hahn h'' die Verbindung mit der äusseren Luft hergestellt ist, durch s mit dem Druckgefäss C in Verbindung setzt und das letztere in gleiche Höhe mit der Marke m bringt, dann s schliesst und die feinere Einstellung mit Hilfe der Klemmschraube g besorgt. In B befinden sich jetzt 100 cm^3 Luft vom Drucke der äusseren Atmosphäre. Der Hahn h'' braucht noch nicht geschlossen zu werden. Dann wird A bis zur Marke a nach der allgemeinen Methode der ersten Gasmessung (S. 17) mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt, indem man zunächst einen Ueberschuss eintreten lässt, dann auf a einstellt, und den Ueberschuss durch kurzes Oeffnen von h' nach aussen entweichen lässt. Man stellt jetzt durch h' und h'' die Communication der beiden Pipetten untereinander her, wobei die Flüssigkeit im Differentialmanometer ihre normale Ruhelage einnimmt. Der Hahn h'' darf von nun an für den weiteren Verlauf der Analyse nicht mehr nach aussen geöffnet werden.

Bei den späteren Gasmessungen nach Absorption der einzelnen Gasbestandtheile wird die Sperrflüssigkeit in A entweder bis auf die Marke a oder bis auf eine der anderen Marken eingestellt, und man hat jetzt das Vergleichsgas in B so weit auszudehnen, bis in B derselbe Druck herrscht wie in A, was man daran erkennt, dass die Flüssigkeit im Differentialmanometer ihre frühere Ruhelage einnimmt, wenn man durch h' und h'' vorsichtig die Communication der beiden Pipetten unter einander herstellt. Diese Ausdehnung des Vergleichsgases wird an der Scala zwischen m und n abgelesen. Wenn dieselbe z. B. 12·4 cm^3 beträgt, während die Sperrflüssigkeit in A auf die Marke a eingestellt ist, so beträgt das Volumen des zu messenden Gases in A $\frac{100 \times 100}{100 + 12{\cdot}4} =$ 88·968 cm^3. Wenn aber bei der gleichen Ausdehnung des Vergleichsgases die Sperrflüssigkeit in A auf die Marke b eingestellt ist, so beträgt das Volumen des Gases in A bei der gleichen Ablesung $\frac{80 \times 100}{100 + 12{\cdot}4} = 71{\cdot}174$ cm^3; wenn die

Sperrflüssigkeit in A auf die Marke c eingestellt ist, so beträgt das Volumen des Gases in A bei der gleichen Ablesung $\frac{64 \times 100}{100 + 12{\cdot}4} = 56{\cdot}94\ cm^3$, u. s. w. Auf diese Weise sind, wie man leicht ausrechnen kann, alle Volumina zwischen $32{\cdot}77\ cm^3$ und $100\ cm^3$ messbar. Kleinere Volumina wären nur dann messbar, wenn entweder die Zahl der Abschnitte




Fig. 29.

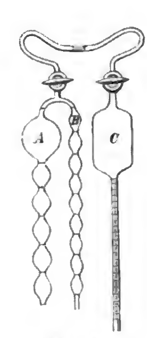


Fig. 30.

des Messgefässes eine grössere wäre, oder wenn das Volumen, welches ein einzelner Kugelraum und die correspondirende Scala fasst, grösser wäre.

Eine Modification des in diesem Apparate zum Ausdruck kommenden Princips besteht darin, dass der Compensator nicht bis zur Marke m, sondern bis zur Marke n $100\ cm^3$ fasst, und dass man das Vergleichsgas nicht auszudehnen, sondern zusammenzudrücken hätte, damit es den gleichen Druck hat, wie das zu messende Gas. Die Marke, bis zu welcher der Compensator 100 Theile fasst, könnte sich auch in der Mitte zwischen m und n befinden. In diesem Falle

wäre dann das Vergleichsgas bei den Messungen theilweise auszudehnen, theilweise zu comprimiren wie das zu messende Gas bei der Druckmessung bei periodisch wechselndem Volumen.[1])

Die Genauigkeit der hier behandelten Methode ist eine so grosse, dass dieselbe bei Anwendung eines einfachen Messgefässes und eines einfachen Compensators gar nicht

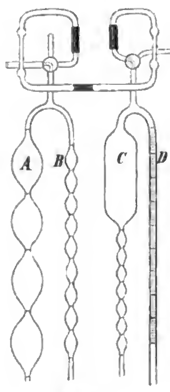


Fig. 31.

zum Ausdruck kommen kann, wenn alle Volumina innerhalb eines verhältnismässig grossen Intervalles messbar sein sollen. Bedeutend genauere Ablesungen kann man erzielen, wenn für das Vergleichsgas an Stelle der einfachen Pipette B eine Messröhre mit Reserveräumen verwendet wird, was in Fig. 29 schematisch dargestellt ist, oder wenn an Stelle des einfachen Messgefässes eine zweischenkelige Pipette dient, wie dies aus

[1]) Ueber weitere Modificationen des Verfahrens siehe Otto Bleier, Berl. Ber. XXX, 2756.

Fig. 30 ersichtlich ist. (Siehe Messgefässe, Fig. 53.) Die allergrösste Genauigkeit der Ablesung innerhalb eines grossen Intervalles ist aber bei dieser Methode erst dann möglich, wenn diese beiden Hilfsmittel zu gleicher Zeit angewendet werden (Fig. 31) (oder eine dreischenkelige Pipette für das zu untersuchende Gas in Verbindung mit einer einfachen Pipette für das Vergleichsgas) und man kann leicht einsehen, dass man auf diese Weise zu einer theoretisch ganz unbegrenzten Genauigkeit der Ablesung bei Gasmessungen gelangen kann. Praktisch stellen sich freilich der Erzielung einer sehr grossen Genauigkeit der Gasmessungen ausserordentliche Schwierigkeiten in den Weg, und erst die Erfahrung kann lehren, in wie weit sich dieselben werden überwinden lassen. Wenn dieselben aber besiegt sein werden, dann werden diese Methoden dazu dienen können, um mit besseren Hilfsmitteln ausgerüstet viele Fragen der theoretischen Chemie, Stöchiometrie etc. von Neuem experimentell prüfen zu können.

Für Gase, deren Zusammensetzung innerhalb gewisser Grenzen bekannt ist, also insbesondere für Luftanalysen, sind die hier zuletzt beschriebenen Vorrichtungen, durch welche alle möglichen Volumina innerhalb möglichst weiter Grenzen genau messbar sind, auch für die Erzielung der grössten Genauigkeit nicht nöthig. Es genügt, wenn nur alle Volumina innerhalb desjenigen Intervalles messbar sind, innerhalb dessen der Kohlensäuregehalt, resp. der Sauerstoffgehalt der Luft schwanken kann.

Ein solcher Apparat für Luftanalysen[1]) ist in Fig. 32 dargestellt. Das Messgefäss A besteht hier nur aus zwei Abschnitten, von denen der untere zwischen den Marken a und b 20·5 cm^3 fasst, während der obere zwischen b und dem Hahne h' 79·5 cm^3 enthält. Der Compensator B fasst von dem Hahne h'' bis zur Marke c 100 cm^3, von da bis d noch 1 cm^3 und ist zwischen c und d mit einer Theilung versehen.

[1]) Otto Bleier: Berl. Ber. XXX, 2753.

Unterhalb des Wassercylinders befindet sich ein Stück starkwandigen Kautschukschlauchs, welches unten durch das



Fig. 32.

abgeschnittene Ende eines Glasstabes verschlossen ist. In diesem Kautschukschlauchstück befindet sich das als Sperrflüssigkeit für den Compensator dienende Quecksilber. Das-

selbe kann mit Hilfe der beiden Klemmschrauben p und k, von denen die untere behufs ausgiebiger Klemmwirkung sehr breit ist, beliebig zum Steigen oder Fallen gebracht werden.

Das Kautschukschlauchstück könnte auch durch einen Kautschuk- oder Lederbeutel ersetzt werden. Statt dessen könnte der Compensator natürlicher Weise auch mit dem Druckgefässe C in Verbindung gesetzt werden, wie das Messgefäss A, ähnlich wie bei Fig. 28, oder aber mit einem beson-

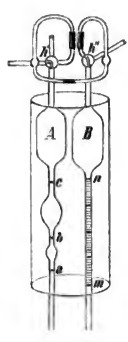


Fig. 33.

deren Druckgefäss. Der letzte Fall kommt freilich nur dann in Betracht, wenn im Compensator Quecksilber, im Messgefäss aber Wasser als Sperrflüssigkeit dient.

Die Ausführung und Berechnung der Gasmessungen ist ganz die gleiche, wie bei Fig. 28, und zwar sind hier, wie man leicht ausrechnen kann, alle Volumina zwischen 99·01 und 100 cm³ und zwischen 78·71 und 79·5 cm³ messbar. Dieser Apparat genügt daher für alle Luftanalysen, wenn der Kohlensäuregehalt kleiner ist als 0·99%v, und wenn der Sauerstoffgehalt nur zwischen 20·5%v und 21·29%v schwankt.

Da nur der Kohlensäuregehalt und der Wasserdampfgehalt grösseren Schwankungen ausgesetzt ist, während der Sauerstoffgehalt nahezu constant ist, so kann man die graduirte Scala im Compensator bedeutend verkürzen, wenn man unterhalb der unteren Erweiterung des Messgefässes A noch einen oder mehrere Kugelräume anbringt.

Eine derartige Modification ist in Fig. 33 schematisch dargestellt. Das Messgefäss A enthält zwischen a und b 0·5 cm^3, zwischen b und c 20 cm^3 und zwischen c und h' 79·5 cm^3. Der Compensator B enthält von h" bis n 100 cm^3, zwischen m und n 0·5 cm^3 (oder etwas mehr). Wenn nun bei einer Luftanalyse der Kohlensäuregehalt, resp. Wassergehalt weniger als 0·5⁰/v beträgt, dann wird im Messgefäss nach der Absorption auf die Marke a eingestellt; wenn er von 0·5—1⁰/v beträgt, dann wird auf die Marke b eingestellt.

Neben der Verkürzung der Scala zwischen m und n bietet dieser Apparat noch den Vortheil, dass die abgelesenen Resultate und die berechneten viel näher zusammenfallen als bei Fig. 32, so dass man sich hier die Berechnung im Allgemeinen ersparen kann, was bei Fig. 32 nur dann möglich ist, wenn die Sperrflüssigkeit im Compensator in der oberen Hälfte der Scala eingestellt ist. Die Annäherung der Ablesung an die berechneten Resultate ist um so grösser, je kleiner das Volumen ist, welches die graduirte Scala des Compensators umfasst.

Für alle diese Apparate kann entweder Wasser oder Quecksilber als Sperrflüssigkeit verwendet werden; bei Anwendung von Quecksilber hat man dafür Sorge zu tragen, dass sowohl das zu untersuchende Gas im Messgefäss als auch das Vergleichsgas im Compensator fortwährend mit Wasserdampf gesättigt bleibt. Man könnte freilich auch mit trockenen Gasen beiderseits arbeiten. Praktisch wird man dies aber nur für die Bestimmung der Feuchtigkeit der Luft oder eines anderen Gases (Absorption durch H_2SO_4 oder P_2O_5) anwenden (vgl. Fig. 113); in diesem Falle muss die Luft im Compensator trocken sein.

c) Gasmessung bei constantem Volumen.

Man stellt das Volumen des zu messenden Gases im Gasmessgefäss immer auf dieselbe Marke ein, und bringt dann das Vergleichsgas in den mit einer Scala versehenen Compensator durch Ausdehnung oder Compression auf den gleichen Druck, worauf man das Volumen desselben im Compensator abliest. Dies bietet jedoch keine besonderen Vortheile; ich will mich daher nicht weiter damit aufhalten.

3. und 4: Relative Gasmessung durch Bestimmung des Druckes bei constantem und bei periodisch wechselndem Volumen in Verbindung mit einer Compensationsvorrichtung.

Diese Methoden werden bei Gelegenheit der analogen Methoden der absoluten Gasmessung beschrieben werden.

Compensationsmethoden der absoluten Gasmessung.

1. Anwendung der pneumatischen Wanne.

Die einfachste Vorrichtung zur absoluten Gasmessung nach einer Compensationsmethode besteht in der Anwendung von einerseits offenen Gasmessröhren, welche in einer Quecksilberwanne aufgestellt werden. Eine solche Vorrichtung ist in Fig. 34 dargestellt. Dieselbe unterscheidet sich von der Anordnung Bunsen's nur dadurch, dass sich in der Quecksilberwanne neben dem Eudiometer (der Gasmessröhre) A noch das Compensations- oder Reductionsrohr B befindet. Letzteres fasst in seiner oberen Erweiterung bis zum obersten Theilstrich, welcher sich an dem röhrenförmigen Theil befindet, 100 cm^3 (oder 100 andere Theilungseinheiten), von da bis zum untersten Theilstrich noch 50 cm^3 und ist zwischen diesen beiden Theilstrichen an dem röhrenförmigen

Theile mit einer Cubikcentimetertheilung versehen. Auch das Eudiometerrohr A ist mit einer solchen Theilung versehen. A und B sind in die Klammern eines Statives eingespannt, welches aus der Zeichnung nicht ersichtlich ist. Die Quecksilberwanne besitzt die bereits bei Fig. 16 und 18 beschriebene Form.

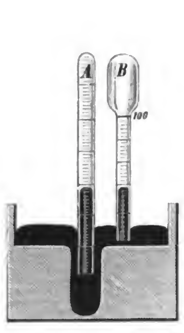



Fig. 34.



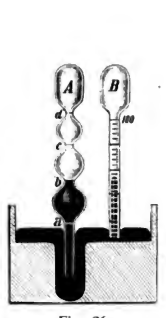
Fig. 35.

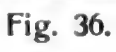
H a n d h a b u n g: In das Reductionsrohr wird ein für allemal eine durch einen Wassertropfen feucht erhaltene Luftmenge gebracht, welche im Normalzustande gedacht genau 100 cm^3 beträgt. Die Gasmessungen erfolgen nun in der Weise, dass man die Quecksilberniveaus in A und B in gleiche Höhe bringt. Wenn nun z. B. das in A abgelesene Gasvolumen 48·3 cm^3 beträgt und das in B abgelesene 112·4 cm^3 beträgt, dann beträgt das auf den Normalzustand reducirte Gasvolumen in A $\frac{48{\cdot}3 \times 100}{112{\cdot}4} = 42{\cdot}97\ cm^3$.

Dieses Resultat ist natürlicher Weise nur dann richtig, wenn in A und B die gleiche Temperatur herrscht; im Uebrigen

ist es aber unabhängig von den äusseren Temperatur- und Druckverhältnissen.

Statt nach dem Vorgange Bunsen's oben zugeschmolzene Gasmessröhren zu verwenden und die Gase von unten durch das Quecksilber aufsteigen zu lassen, ist es bequemer, die Messröhre oben mit einem Glashahn oder Quetschhahn zu versehen, damit man die Gase von oben eintreten lassen




Fig. 36.

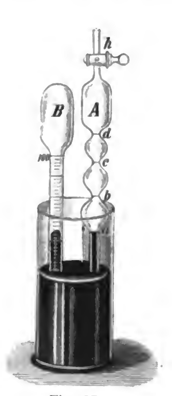


Fig. 37.

kann. In diesem Falle ist es auch nicht nöthig, dass die Quecksilberwanne eine grosse Oberfläche besitzt; statt der in Fig. 34 dargestellten Quecksilberwanne kann man daher einfach ein cylindrisches Gefäss verwenden. Eine derartige Modification ist in Fig. 35 dargestellt.

Auch bei dieser Compensationsmethode kann man die Gasmessung bei periodisch wechselndem Volumen ausführen, indem man an die Stelle einer gewöhnlichen, continuirlich getheilten Gasmessröhre die in Fig. 16 und 17 (S. 52) dargestellte Messröhre mit oder ohne Hahn neben

dem Correctionsrohr in die Wanne stellt, wie dies in Fig. 36 und 37 dargestellt ist.

Bei der Ausführung von Gasmessungen wird das Flüssigkeitsniveau in A auf eine der Marken eingestellt und in B auf die gleiche Höhe gebracht, worauf man die Volumina abliest. Die Berechnung erfolgt dann wie oben.

2. Absolute Gasmessung durch Compensation mit Hilfe eines Differentialmanometers.

Wie bereits auf Seite 59 hervorgehoben wurde, beruht auf der Anwendung eines Differentialmanometers weitaus die exacteste aller gasometrischen Methoden. Deshalb war ich bestrebt, dieselbe auch auf absolute Gasmessungen auszudehnen, und sie zu gleicher Zeit in eine derart allgemeine Form zu bringen, dass in einem und demselben Apparate sowohl sehr exacte absolute als auch relative Gasmessungen ausgeführt werden können, und zwar in allen möglichen für die Gasometrie in Betracht kommenden Fällen. Diese im Folgenden zu beschreibende Methode dürfte daher bestimmt sein (wenn auch vielleicht in etwas abgeänderter Form) mit der Zeit alle anderen exacten Methoden der absoluten und relativen Gasmessung zu verdrängen. Auch hier kann die Gasmessung

a) bei continuirlich wechselndem Volumen,
b) bei periodisch wechselndem Volumen,
c) bei constantem Volumen

ausgeführt werden.

a) Gasmessung bei continuirlich wechselndem Volumen.

Ebenso wie bei der analogen Methode der relativen Gasmessung kann auch hier das Volumen des Compensators entweder constant oder mit Hilfe der Sperrflüssigkeit veränderlich sein. Das Normal-

volumen des im Compensator abgesperrten Vergleichsgases erfüllt im ersten Falle den Compensator ganz, im zweiten Falle nur bis zu einer bestimmten Marke. Jeder dieser beiden Fälle soll nun an einem Beispiel (Fig. 38 und 40) näher erläutert werden. Doch mag vorausgeschickt werden, dass die erste Form hauptsächlich für die absolute Gasmessung bestimmt ist, während die zweite sich eben so gut für absolute als auch für relative Gasmessungen eignet.

Anwendung eines Vergleichsgases von unveränderlichem Volumen.

Beschreibung: Die Messröhre A (Fig. 38), welche durch einen mit dem Quetschhahn q und der Klemmschraube k versehenen Gummischlauch mit dem Quecksilberreservoir C verbunden ist, und der Compensator D sind von einem gemeinschaftlichen cylindrischen Wassermantel umgeben, in welchem sich mit Hilfe eines Rührers eine gleichmässige Temperatur herstellen lässt.

Die Messröhre A fasst 100 cm³ und ist an ihrem unteren röhrenförmigen Theile mit einer Graduirung versehen, während der obere Theil derselben kugelförmig erweitert ist. Sie endigt oben in einem Dreiweghahn h (vgl. Fig. 84—87), durch welchen sie entweder mit dem rechten Capillaransatz des Hahnes r, oder mit einer gebogenen, zum Compensator führenden Capillare, dem Differentialmanometer (über dessen nähere Beschreibung s. S. 60) oder mit beiden zu gleicher Zeit verbunden werden kann.

Der Compensator B, auf dessen Boden sich etwas Wasser befindet, ist im Uebrigen erfüllt mit einer derartigen Quantität Luft oder Stickstoff, dass dieselbe bei der als normal angenommenen Temperatur (20°C, eventuell 0° s. S. 56) im trockenen Zustande einen Druck von 760 mm Quecksilber ausüben würde. Dies lässt sich bei dem in Rede stehenden Apparate folgendermassen erreichen: Man sperrt ein beliebiges, aber nicht zu kleines Luftvolumen in die Mess-

röhre A ein, beobachtet die herrschende Temperatur und den Barometerstand möglichst genau, berechnet mit Hilfe bekannter Formen, welches Volumen dieses eingesperrte, mit Wasser-

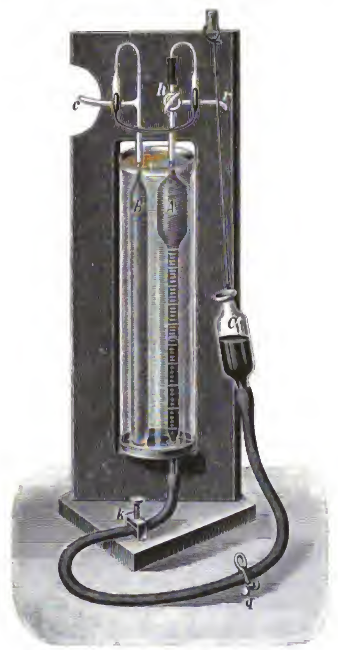


Fig. 38.

dampf gesättigte Luftquantum bei 20°C und 760 mm Quecksilberdruck (0° und 760 mm) im getrockneten Zustande einnehmen würde, und bringt es dann durch Heben oder Senken des Druckgefässes C thatsächlich auf dieses berechnete

Volumen. Man denke sich nun, dass das an den Hals des Correctionsrohres angeschmolzene Röhrchen noch nicht bei c_1 zugeschmolzen ist; vielmehr befindet sich an dessen Stelle jetzt noch ein offenes Röhrchen, auf welches ein mit Quetschhahn und Klemmschraube versehener Kautschukschlauch aufgesteckt ist, wie dies aus Fig. 39 ersichtlich ist. Bei c_1 ist dieses Röhrchen verengt und zum Abschmelzen vorbereitet.

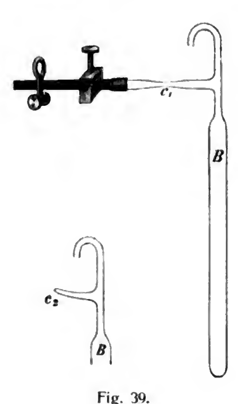


Fig. 39.

Durch den Schlauch wird nun so viel Luft in das Correctionsrohr eingepresst oder abgesaugt, bis darin der gleiche Druck herrscht wie in der Messröhre A, was man mit Hilfe des Differentialmanometers leicht erkennen kann, wenn durch den Hahn h die Communication zwischen A und B hergestellt ist. Sobald dies der Fall, schmilzt man das Röhrchen bei c_1 ab (wobei der Quetschhahn geschlossen sein muss), so dass es die Form c_2 erhält, die auch aus Fig. 38 ersichtlich ist. Vor dem Abschmelzen hat man durch entsprechende Wasserkühlung dafür zu sorgen, dass im Compensator ungefähr

derselbe Druck herrscht wie in der äusseren Luft, was man mit Hilfe des Differentialmanometers leicht beobachten kann. Ein geringer Unterdruck kann nicht schaden.

Man hat jetzt nur noch ein für allemal die Stellung des Quecksilbers von den beiden Schenkeln des Differentialmanometers, welche mit einer aufgeätzten Millimetertheilung versehen sind, zu beobachten. Da dieselbe für alle folgenden Gasmessungen massgebend ist, so muss diese Beobachtung mit besonderer Sorgfalt geschehen. Man controllirt dieselbe, indem man von Neuem ein beliebiges Gasvolumen in Messgefäss A zur Absperrung bringt und auf das wie oben berechnete Normalvolumen einstellt, worauf man wieder die Stellung des Quecksilbers im Differentialmanometer, welche mit der früheren Beobachtung übereinstimmen muss, beobachtet.

Während aller dieser Operationen, wie überhaupt bei allen exacten Messungen, soll das Wasser im Wassermantel umgerührt werden, um sicher zu sein, dass in A und B die gleiche Temperatur herrscht.

Anstatt den Compensator nach dem Füllen zuzuschmelzen, kann derselbe auch einfach durch einen Hahn verschlossen werden, wie dies bei Fig. 40 der Fall ist. In diesem Falle muss aber die Normalstellung des Differentialmanometers von Zeit zu Zeit controllirt werden, wenn der Hahn nicht mit Quecksilber gedichtet ist.

Ausführung von absoluten Gasmessungen: Man hebt zunächst C so weit, bis man mit Hilfe des Differentialmanometers erkennt, dass in A und B annähernd der gleiche Druck herrscht. Dann schliesst man den Quetschhahn q und besorgt die feinere Einstellung mit Hilfe der Klemmschraube k derart, dass das Quecksilber im Differentialmanometer seine normale Ruhestellung einnimmt. Man kann nun ohne alle Rechnung und ohne sich um Temperatur und Barometerstand zu kümmern, das reducirte Volumen des in A eingeschlossenen Gases direct ablesen, und zwar mit grosser Genauigkeit, soweit die Theilung der Messröhre dies

zulässt. Im vorliegenden Fall wird freilich die Genauigkeit der Ablesung nicht der Genauigkeit der Methode entsprechen, weil als Gasmessgefäss nur eine einfache Messröhre dient und nicht eine Messröhre mit Reserveräumen. Auch die Anwendung eines Quecksilber-Differentialmanometers beeinträchtigt bei Ablesung mit freiem Auge die Genauigkeit. Exacte Gasmessungen lassen sich daher mit dem vorliegenden Apparate nur durch Fernrohrablesung erzielen.

Ausführung von relativen Gasmessungen: Um die Resultate direct in Volumprocenten ablesen zu können, kann man 100 cm^3, resp. 100 Theile eines Gases folgendermassen abmessen: man saugt zunächst einen Ueberschuss in A ein, stellt dann auf den Theilstrich 100 ein und lässt, während durch den Hahn h alle drei Communicationen zu gleicher Zeit hergestellt sind (Fig. 87), den Ueberschuss vorsichtig derart entweichen, dass nun in A derselbe Druck herrscht wie in B. Dies lässt sich mit Hilfe eines auf r aufgesteckten, mit zwei Klemmschrauben versehenen Kautschukschlauches bewerkstelligen. Statt dieses immerhin etwas umständlichen Verfahrens ist es einfacher, darauf zu verzichten von einem Anfangsvolumen von 100 cm^3 auszugehen, indem man genau so vorgeht, wie bei absoluten Gasmessungen und die Resultate durch eine einfache Proportion in Volumprocente umrechnet.

Das Einfüllen des Normalvolumens in den Compensator ist eine ziemlich umständliche Operation, wenn grosse Genauigkeit gefordert wird, besonders wenn an Stelle des in Fig. 38 verwendeten Quecksilber-Differentialmanometers ein empfindliches Tropfen-Differentialmanometer in Anwendung kommt. Man kann dieselbe auf zweierlei Weise umgehen:

1. Dadurch, dass man gar nicht genau das Normalvolumen einfüllt, und erst nachträglich den Factor bestimmt, mit welchem alle abgelesenen Volumina zu multipliciren sind, um auf den Normalwerth reducirt zu werden. Dieser Factor kann leicht mit sehr grosser Genauigkeit bestimmt werden;

immerhin bedeutet aber diese einfache Multiplication einen gewissen Aufenthalt beim Arbeiten, wenn derselbe auch bei exacten Bestimmungen nicht sehr in Betracht kommt.

2. Dadurch, dass das Volumen des Compensators nicht constant ist, sondern mit Hilfe der Sperrflüssigkeit verändert werden kann.

Anwendung eines Vergleichsgases von veränderlichem Volumen.

Dieselbe soll an Fig. 40 erläutert werden. Beschreibung: Das Quecksilberreservoir D steht durch ein Gabelrohr und ein System von Schläuchen mit den beiden Schenkeln des Messgefässes A—B (siehe Messgefässe mit Reserveräumen) und mit dem Compensator C in Verbindung, derart, dass mit Hilfe der Glashähne f, g und k und der Klemmschrauben c, d und e das als Sperrflüssigkeit dienende Quecksilber im Compensator und in jedem der beiden Schenkel des Messgefässes für sich in beliebiger Höhe festgestellt werden kann. Das Messgefäss endigt oben in den Vierweghahn h, dessen Construction aus Fig. 70—73 ersichtlich ist. Statt des Vierweghahnes kann auch ein Dreiweghahn angewendet werden. (Vgl. Fig. 136.) Im Uebrigen ist über die Construction des Apparates nichts Neues zu sagen.

Die Einfüllung des Normalvolumens Luft in den Compensator bis zur Marke b wird in ganz ähnlicher Weise vorgenommen, wie dies an Fig. 38 und 39 beschrieben wurde. Man sperrt zunächst im Messgefäss ein beliebiges Luftvolumen ein, bringt dasselbe auf das wie oben berechnete Normalvolumen und stellt den Quecksilbermeniskus in C auf die Marke b ein. Nun bringt man den rechten Ansatz des Glashahnes m, welcher eine Tubulatur am Halse des Compensators abschliesst, mit einem Kautschukschlauch in Verbindung und saugt, resp. drückt durch denselben so viel Luft (oder Stickstoff), bis in C derselbe Druck herrscht wie im Messgefäss, was man mit Hilfe des Differentialmanometers



Fig. 40.

erkennen kann, wenn durch h die Communication mit der Messröhre hergestellt ist. Sobald dies der Fall ist, bringt man in den rechten Ansatz des Hahnes m etwas Queck-

silber, so das dasselbe bis hinter den Glashahn eindringt und schliesst denselben dann. Durch diesen Quecksilberverschluss einerseits und durch den Index andererseits ist das im Correctionsrohr eingesperrte Luftvolumen vollständig abgeschlossen und bleibt für eine theoretisch unbegrenzte Zeit gänzlich unverändert. Damit der Quecksilberverschluss ein vollständiger sei, sollen die Ansatzröhren zu beiden Seiten des Hahnes aufwärts gebogen sein, was aber aus der Zeichnung nicht ersichtlich ist. Man hat jetzt nur noch die Normalstellung der Flüssigkeit im Compensator ein für allemal zu bestimmen.

Statt dieses Verfahrens kann man auch das folgende anwenden, welches etwas einfacher ist: Man stellt das Quecksilberniveau im Compensator irgendwo in der Mitte des mit einer Scala versehenen verengten Theiles fest und lässt nun Luft in den Compensator hinein, welche den zufälligen Bedingungen der Umgebung entspricht. Hierauf schliesst man den Hahn m, nachdem man ihn zuvor mit etwas Quecksilber gedichtet hat, und bringt ebenso wie dies oben beschrieben wurde im Messgefäss eine beliebige Luftmenge zur Absperrung, bringt dieselbe nach Ablesung des Druckes und der Temperatur auf ihr berechnetes Normalvolumen und stellt nun in C denselben Druck her, indem man das Quecksilberniveau im Compensator solange verschiebt, bis die Flüssigkeit im Differentialmanometer ihre normale Ruhestellung einnimmt. Nun notirt man den Theilstrich, auf welchem das Quecksilberniveau im Compensator nun steht, und auf diesen Theilstrich ist das Quecksilber in Zukunft bei allen absoluten Gasmessungen einzustellen.

Auch dieses Verfahren besitzt den Vorzug, dass man die Bestimmung des Normalvolumens leicht mit grosser Genauigkeit ausführen kann, dass man dieselbe leicht wiederholen kann, wenn durch irgend einen Zufall die Flüssigkeit aus dem Differentialmanometer herausgekommen ist, oder wenn eine Undichtheit vorgekommen ist; besonderen Vortheil bietet dasselbe bei Anwendung eines Tropfen-Differentialmanometers, da man es leicht so einrichten

kann, dass die normale Ruhestellung des Index sich in der Mitte des Differentialmanometers befindet, was bei dem oben beschriebenen Verfahren schwer zu erreichen ist.

Handhabung bei absoluten Gasmessungen: Nachdem man das zu messende Gas in das Messgefäss eingeführt und das Quecksilberniveau in C auf die Marke d festgestellt hat, setzt man durch den Hahn h das Messgefäss und den Compensator in Verbindung und stellt das Quecksilberniveau in A und B so ein, dass der Index des Differentialmanometers seine normale Ruhelage einnimmt. Während dieser Operation muss das Wasser in dem cylindrischen Gefäss, welches die Messröhre und den Compensator umgibt, umgerührt werden. Man kann nun direct ohne weitere Rechnung das reducirte Volumen des in A zur Absperrung gebrachten Gases ablesen.

Handhabung bei relativen Gasmessungen: Für relative Gasmessungen sind solche Apparate wie dieser, bei denen auch das Volumen des Vergleichsgases mit Hilfe der Sperrflüssigkeit beliebig verändert werden kann, viel besser geeignet als die Apparate, deren Compensator unten zugeschmolzen und daher von unveränderlichem Volumen ist. Denn es ist hier sehr leicht, 100 cm^3 des zu analysirenden Gases abzumessen, um dann die Resultate direct in Volumprocenten ablesen zu können, u. zw. entweder bei dem Druck der äusseren Atmosphäre im Augenblick der ersten Gasmessung oder bei einem beliebigen anderen Druck gerade so wie bei der analogen Methode der relativen Gasmessung.

Die erste Gasmessung kann auf folgende drei Arten bewerkstelligt werden:

1. Man stellt zunächst im Compensator den Druck der äusseren Atmosphäre her, indem man durch den Hahn h das Differentialmanometer mit der äusseren Luft verbindet, und das Quecksilber im Correctionsrohr so einstellt, dass der Index im Differentialmanometer seine normale Ruhestellung einnimmt. Dann füllt man auch in das Messgefäss das zu analysirende Gas so ein, dass es Atmosphärendruck

besitzt, indem man in bekannter Weise zunächst einen Ueberschuss des zu messenden Gases einsaugt, dann genau auf den Theilstrich 100 einstellt und den Ueberschuss durch kurzes Oeffnen von h nach aussen entweichen lässt.

2. Man saugt im Messgefäss ungefähr 100 cm^3 ein, ohne sich um den Druck zu kümmern, stellt die Quecksilberniveaus in A und B auf die untersten Theilstriche und in C mit Hilfe des Differentialmanometers so ein, dass derselbe Druck herrscht wie im Messgefäss.

3. Man stellt das Quecksilberniveau in C auf die Marke b und führt in A einen Ueberschuss des zu untersuchenden Gases ein, stellt die Sperrflüssigkeit auf 100 und lässt den Ueberschuss des Gases vorsichtig derart entweichen, dass nun im Messgefäss derselbe Druck herrscht, wie in C. Dieses Verfahren ist ziemlich umständlich. (Vgl. S. 96.)

In jedem dieser drei Fälle darf nach der ersten Messung an der Stellung des Quecksilberniveaus im Compensator nichts mehr geändert werden. In allen drei Fällen werden die Resultate direct in Volumprocenten abgelesen. Im dritten Fall sind die Messungen nicht nur relative, sondern zu gleicher Zeit auch absolute, was aber für Gasanalysen im allgemeinen keinen besonderen Vortheil bringt.

b) Gasmessung bei periodisch wechselndem Volumen.

Hiebei soll das Normalvolumen des im Compensator eingesperrten Gases immer bis zum Theilstriche 100 reichen, oder aber es ist der Factor zu bestimmen, mit welchem das bis zum Theilstriche 100 reichende Gas zu multipliciren ist, um das Normalvolumen zu ergeben. Im Uebrigen sind die Gasmessungen ganz in derselben Weise auszuführen, wie dies für die relativen Gasmessungen auf S. 81 beschrieben wurde. Auch über die Apparate ist nichts Neues zu sagen.

c) Gasmessung bei constantem Volumen.

Für diese Methode gilt dasselbe, was bei der entsprechenden Methode der relativen Gasmessung gesagt wurde; sie ist ebensowenig empfehlenswerth wie jene.

3. Absolute Gasmessung durch Bestimmung des Druckes bei constantem Volumen in Verbindung mit einer Compensationsvorrichtung.

Diese Methode, welche sich in geeigneter Modification besonders für Dampfdichtebestimmungen bei mittleren Temperaturen zum Ersatze des Hofmann'schen Verfahrens eignet, ist nichts anderes als eine Combination der im Capitel »Druckmessung bei constantem Volumen« (S. 33) beschriebenen Methode mit einem Compensator. Sie besteht darin, das Verhältnis zu bestimmen zwischen dem Druck des zu messenden Gases und zwischen dem Druck eines Vergleichsgases, welches bei einer als normal angenommenen Temperatur (20° C oder 0°) einen Druck von 760 mm Quecksilberhöhe ausüben würde, wobei dafür gesorgt ist, dass das Vergleichsgas dieselben Temperaturschwankungen durchzumachen hat, wie das zu messende Gas.

Dies soll an dem in Fig. 41 dargestellten Apparate näher erläutert werden. Derselbe ist aus dem auf Seite 34 beschriebenen Apparate (Fig. 8) entstanden; zu der bereits dort gegebenen Beschreibung des Messgefässes A, der Barometerröhre C und des Druckgefässes D ist hier nur noch der Compensator B hinzuzufügen, welcher sich in demselben cylindrischen Wassergefäss befindet, das auch das Messgefäss umgibt und sowohl mit diesem, als auch mit dem Barometerrohr C und mit D communicirt. Die Communication mit B kann durch den Glashahn m unterbrochen werden. Die Marke b befindet sich in gleicher Höhe mit der Marke a

und dem Nullpunkt der Theilung des Barometerrohres. Der obere Abschluss des Barometerrohres C könnte selbstverständlich auch auf dieselbe Weise bewirkt werden, wie

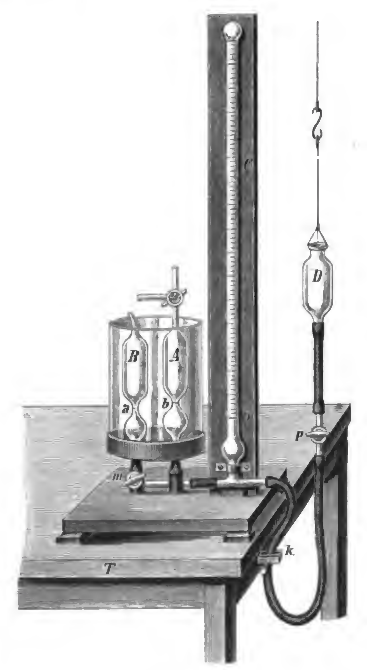


Fig. 41.

bei Fig. 8. Im vorliegenden Fall jedoch, wo sie oben zugeschmolzen ist, sollte der Vacuumraum an ihrem oberen Ende, welcher in der Abbildung etwas zu klein gezeichnet ist, mindestens 30—50 cm^3 fassen, um das Evacuiren zu er-

leichtern, wenn durch Unvorsichtigkeit Luft in die Barometerröhre gelangt.

Der Compensator B ist mit einer solchen Quantität gefüllt, dass dieselbe, wenn sie bis zur Marke a reicht, bei der Normaltemperatur von 20° C (resp. 0°) einen Druck von 760 mm Quecksilberhöhe ausübt. Dies wird, ähnlich wie es im vorigen Capitel beschrieben wurde, folgendermassen erreicht: Bevor der Compensator B noch oben zugeschmolzen ist, endigt er in eine Röhre, auf die das Ende eines Kautschukschlauches aufgesteckt wird, und welche dort, wo sie zugeschmolzen werden soll, durch Ausziehen verengt und zum Abschmelzen vorbereitet ist. Man berechnet nun, welchen Druck ein bei 20° C und 760 mm eingeschlossenes Gas ausüben würde, wenn man dasselbe bei constantem Volumen auf die im cylindrischen Wassergefäss herrschende Temperatur bringen würde, und drückt, resp. saugt durch den Schlauch so viel Luft, bis dieser berechnete Druck, der im Barometerrohr C abgelesen wird, thatsächlich erreicht ist. Sobald dies der Fall ist, wird die Spitze zugeschmolzen. An Stelle der zugeschmolzenen Spitze könnte der Compensator auch durch einen Glashahn mit Quecksilberdichtung verschlossen sein, wie bei Fig. 42. Bei relativen Gasmessungen könnte man diesen Hahn vor jeder Analyse öffnen. Man wird dies aber höchstens dann thun, wenn der Apparat nur für relative Gasmessungen dienen soll, weil man sonst für absolute Gasmessungen von Neuem die Mühe hätte, das Normalvolumen im Compensator zur Absperrung zu bringen.

Die absolute Messung des in A eingeschlossenen Gasvolumens geschieht in folgender Weise: Man schliesst zunächt den Hahn m und stellt das Quecksilberreservoir D so, dass das Quecksilberniveau in A sich auf der Marke b befindet; die feinere Einstellung erfolgt dann mit Hilfe der Klemmschraube k, während Hahn b geschlossen ist. Nun liest man den Stand des Quecksilbers im Barometerrohr ab, wodurch man den Druck s_1 des in A zwischen dem Hahn h und der Marke b befindlichen Gases erfährt. Dann

öffnet man den Hahn m und stellt das Quecksilberniveau in B auf die Marke a ein, worauf man wieder den Quecksilberstand im Barometerrohr abliest. Derselbe sei s_0. Wenn nun das Volumen zwischen dem Hahne und der Marke b v cm^3 beträgt, so ist das auf 20° C und 760 mm (0° und 760 mm) reducirte Gasvolumen in A, ausgedrückt in Cubikcentimetern

$$v_0 = v \frac{s_1 - f}{s_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I.)$$

denn es verhält sich

$$v_0 : v = (s_1 - f) : s_0$$

Hiebei ist vorausgesetzt, dass das Gas im Messgefäss mit Wasserdampf gesättigt, die Luft im Compensator jedoch trocken ist; wenn dieselbe aber ebenfalls mit Feuchtigkeit gesättigt ist, dann geht diese Formel über in:

$$v_0 = v \frac{s_1 - f}{s_0 - f} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II.)$$

Auch in diesem letzteren Falle befindet sich im Compensator eine solche Luftmenge, dass dieselbe im Normalzustande bis zur Marke a reichen würde, nur muss dieselbe durch einen überschüssigen Wassertropfen fortwährend mit Feuchtigkeit gesättigt erhalten werden.

Die Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes bei der Berechnung des reducirten Volumens kann man sich aber ganz ersparen, indem man durch das Quecksilber der Barometerröhre einen Wassertropfen aufsteigen lässt, so dass nicht nur A und B, sondern auch die Torricelli'sche Leere im Barometerrohr erfüllt wird mit gesättigtem Wasserdampf, durch dessen Tension die Tension des Wasserdampfes in A und B bei den Druckmessungen compensirt wird. Diese Compensation ist freilich keine vollständig genaue, weil die Temperatur am oberen Ende der Barometerröhre nicht ganz dieselbe ist wie die Temperatur des Wassermantels, welcher A und B umgibt. Immerhin ist die Annäherung eine sehr bedeutende. Man kann aber diesen Fehler vollständig auf-

heben, indem man auch die Barometerröhre mit einem Wassermantel umgibt und es so einrichtet, dass Wasser von gleichmässiger Temperatur fortwährend zunächst durch den Wassermantel von A und B und dann noch durch den Wassermantel der Barometerröhre fliesst. Aber auch ohne eine solche Einrichtung wird der Fehler nur sehr gering sein, wenn das Wasser in dem Wassercylinder, welches A und B umgibt, nahezu die Zimmertemperatur besitzt.

Die obigen Formeln für das absolute Volumen des zu messenden Gases gehen auf diese Weise über in die einfache Formel:

$$V_0 = V \frac{s_1}{s_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{(III.)}$$

Diese Formel gilt auch dann, wenn sowohl das Gas in A und B als auch das Vacuum in C trocken sind; sie kann in roher Annäherung auch an Stelle der Formel II verwendet werden, wenn s_1 und s_0 nicht sehr verschieden sind. Dies gilt aber besonders für die Gasmessung bei periodisch wechselndem Volumen. (Fig. 42 .)

Das Gewicht G des in A eingeschlossenen Gasvolumens berechnet man nach der Formel

$$G = p\,v_0 = p\,v \frac{s_1}{s_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{(IV.)}$$

wobei p das Gewicht von 1 cm^3 des betreffenden Gases in Normalzustand bedeutet.

Man kann sich die Rechnung noch vereinfachen, wenn man das Product pv für die häufiger vorkommenden Gase ein für allemal ausrechnet und in einer kleinen Tabelle zusammenstellt. Wenn wir dieses Product z. B. mit q bezeichnen, dann wäre die Formel für das Gewicht des in A befindlichen Gases

$$G = q \frac{s_1}{s_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{(V.)}$$

Bei rasch aufeinanderfolgenden Gasmessungen braucht die Grösse s_0 nicht jedesmal von Neuem bestimmt zu wer-

den; sie ändert sich natürlicher Weise nur mit der Temperatur des Wassercylinders.

Was nun die Ablesung betrifft, so soll dieselbe bei exacten Bestimmungen aus der Ferne mit dem Kathetometer und zwar mit möglichster Genauigkeit vorgenommen werden. Denn da die Temperaturdifferenzen zwischen A und B sehr gering sind, wenn das Wasser im Wassermantel umgerührt wird, so bilden die Ablesefehler fast die einzige Fehlerquelle bei Gasmessungen nach dieser Methode. Eine Reduction für die Ausdehnung der Quecksilbersäule ist überflüssig, weil es sich hier nur um das Verhältnis der beiden Druckmessungen $\left(\frac{s_1}{s_0}\right)$ handelt.

Relative Gasmesssungen werden in diesem Apparate im Allgemeinen genau so ausgeführt wie absolute. Man kann aber auch ohne jede Berücksichtigung der Compensationsvorrichtung arbeiten, indem man einfach den Hahn m geschlossen hält und in der Ausführung und Berechnung der Gasmessungen genau so verfährt, wie dies für die Gasmessung bei constantem Volumen durch Bestimmung des Druckes ohne Compensationsvorrichtung beschrieben wurde.

Ebenso wie der hier beschriebene Apparat aus dem auf Seite 35 beschriebenen entstanden ist, so kann man bei allen in dem gleichen Capitel beschriebenen (oder auch nur angedeuteten) Apparaten neben dem Messgefäss, resp. neben den Messgefässen (vgl. S. 37) innerhalb des Wassermantels, in welchem sich dasselbe befindet, einen Compensator anbringen, welcher ebenfalls mit der Barometer- oder Niveauröhre communicirt, um nach der hier beschriebenen Methode arbeiten zu können. Nur die Anwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit ist wenig empfehlenswerth, weil sich in diesem Falle das im Compensator eingeschlossene Normalvolumen Luft nicht auf die Dauer constant erhalten würde. Es müssten daher von Zeit zu Zeit Controllmessungen gemacht werden. Für relative Gasmessungen nach dieser Methode hingegen

steht der Anwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit nichts entgegen.

4. Absolute Gasmessung durch Druckmessung bei periodisch wechselndem Volumen in Verbindung mit einer Compensationsvorrichtung.

Ebenso wie die Druckmessung bei constantem Volumen kann man auch die Druckmessung bei periodisch wechselndem Volumen in Verbindung mit einer Compensationsvorrichtung ausführen, indem man einfach bei allen in dem betreffenden Capitel (S. 41) beschriebenen Apparaten neben dem Gasmessgefäss innerhalb desselben Wassermantels einen Compensator anbringt, welcher ebenfalls mit dem Niveaurohr, resp. Barometerrohr communicirt und den gleichen Temperaturschwankungen ausgesetzt ist wie das zu messende Gas.

Für relative Gasmessungen kann hiebei sowohl Wasser als auch Quecksilber als Sperrflüssigkeit dienen, und es steht frei, den Compensator vor jeder Analyse mit der äusseren Luft in Verbindung zu setzen. Für absolute Gasmessungen jedoch muss sich im Compensator immer das Normalvolumen Luft befinden, und deshalb ist die Anwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit nicht empfehlenswerth, weil sich das Normalvolumen über Wasser nicht auf die Dauer constant erhalten lässt. Ein Beispiel für absolute Gasmessungen soll an Fig. 42 erläutert werden.

Beschreibung: Die mit einer mm Theilung versehene, 35—40 cm lange offene Niveauröhre C communicirt sowohl mit dem Druckgefäss D als auch mit dem Gasmessgefäss A und dem Compensator B; diese letztere Communication ist durch eine auf der Zeichnung nicht ersichtliche an der unteren Seite des Fusses, in welchen A, B und C eingesetzt sind, laufende Röhre hergestellt. (Vgl. Fig. 8, S. 34.) An dem Schlauch zwischen C und D befindet sich der Glashahn m und die Schraubenklemme k. Das Messgefäss endigt

oben in den Hahn h' und ist durch die mit den Marken a, b, c und d versehenen Verengungen in eine Anzahl von Abschnitten getheilt, deren Volumen von dem Hahne angefangen gerechnet bis zu den betreffenden Marken auf jedem der Abschnitte ersichtlich gemacht ist. Die Marke a befindet

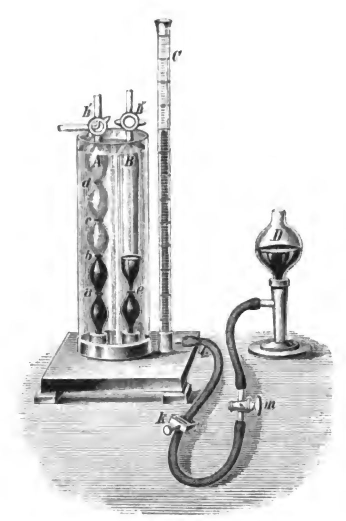


Fig. 42.

sich in gleicher Höhe mit der Marke e und mit dem Theilstrich Null der Niveauröhre D. Ausserdem muss bekannt sein, welcher Theilstrich der Niveauröhre C sich mit den Marken b, c und d in gleicher Höhe befindet.

Der Compensator B ist bis zu der Marke e in derselben Weise mit dem Normalvolumen Luft gefüllt wie

bei Fig. 41. Derselbe ist oben durch einen Glashahn h" geschlossen. In das verticale Ansatzrohr des Hahnes h" bringt man mit Hilfe eines fein ausgezogenen Röhrchens etwas Quecksilber, um einen luftdichten Verschluss herzustellen.[1]) Der Verschluss könnte aber auch eben so gut wie bei Fig. 41 durch eine zugeschmolzene Spitze hergestellt sein.

Am unteren Ende des Compensators braucht sich hier nicht wie bei Fig. 41 ein Hahn zu befinden, um zu verhindern, dass bei niedrigem Druck das Quecksilber im Compensator so tief sinkt, dass Luft aus demselben austreten kann. Der Raum unterhalb der Marke e muss eben so gross sein, dass er auch dann, wenn sich das Quecksilber in der Niveauröhre C am unteren Ende der Scala befindet, bei der höchsten vorkommenden Zimmertemperatur und bei niedrigstem Luftdruck für die Ausdehnung der im Compensator eingeschlossenen Luft ausreicht. Das Senken des Druckgefässes muss natürlicher Weise mit einiger Vorsicht geschehen.

Die Handhabung des Apparates ist eine Combination der Gasmessung bei periodisch wechselndem Volumen an dem zu messenden Gase in A mit der Gasmessung bei constantem Volumen an dem Vergleichsgase in B. Zunächst stellt man, ganz so wie auf S. 43 und 44 beschrieben wurde, die Sperrflüssigkeit in A auf eine der Marken ein, liest den Quecksilberstand in C ab und berechnet aus diesen Ablesungen, dem äusseren Barometerstande und der Tension des Wasserdampfes den Druck des Gases s. Dann findet man in gleicher Weise den Druck des Vergleichsgases in B s_0, nachdem man auf die Marke e angestellt hat.

Die Berechnung erfolgt dann in derselben Weise wie bei Fig. 41, nur dass v hier nicht eine constante Grösse ist, sondern den einzelnen Abschnitten des Messgefässes A entsprechend wechselt.

---

[1]) Ueber verschiedene Arten von luftdichten Verschlüssen für einen solchen Compensator vgl. auch G. Lunge Berl. Ber. 25 (1892 S.) 3158.

5. G. Lunge's Gasvolumeter und Modificationen desselben.

(Compensationsmethode der technischen Gasanalyse.)

Da diese Compensationsmethode direct aus der technischen Gasanalyse hervorgegangen ist und da sie auch von einem Vertreter der technischen Gasanalyse stammt, so habe ich sie die »Compensationsmethode der technischen Gasanalyse genannt. Dieser Name ist auch insofern berechtigt, als diese Compensationsmethode die am wenigsten exacte unter den gasometrischen Compensationsmethoden ist. Denn da das Gasmessgefäss und das Reductionsrohr nicht von einem gemeinsamen Wassermantel umgeben werden können, so ist eine vollständig exacteCompensation für alle Temperaturschwankungen im Messgefäss nicht möglich. Ausserdem lässt die Einstellung des Quecksilberniveaus keine sehr grosse Genauigkeit zu.



Fig. 43.

Diese Methode besitzt eine historische Bedeutung; denn das Gasvolumeter von Lunge[1]) war die erste praktische Anwendung einer Compensationsmethode für die absolute Gasmessung.

[1]) G. Lunge, Berl. Ber. XIX, 868; Zeitschrift für angew. Chemie, 1890, 6.

Beschreibung des Gasvolumeters von Lunge: Dasselbe (Fig. 43) ist eine Combination eines Reductionsrohres [1]) mit einer einfachen Gasmessröhre. Das Gasmessrohr A ist mittelst eines T-Stückes und dicker Gummischläuche mit dem Reductionsrohr B und dem Druckrohr C verbunden. Alle drei Rohre lassen sich in den Federklammern eines Stativs beliebig auf- und niederschieben, u. zw. sind B und C in eine zu diesem Zwecke eigens construirte Gabelklammer eingespannt, welche es ermöglicht, entweder jede dieser Röhren getrennt oder beide zu gleicher Zeit derart zu verschieben, dass ihre gegenseitige Lage unverändert bleibt. A ist in eine gesonderte Klammer eingespannt.

Das Reductionsrohr B fasst vom Hahnschlüssel bis zu dem unterhalb der kugelförmigen Erweiterung befindlichen Theilstriche 100 genau 100 cm^3 Luft, im Normalzustande, also bei 0^0 und 760 mm Quecksilberhöhe trocken gedacht. Von diesem Theilstrich 100 ab setzt sich die Theilung in 0·1 cm^3 noch 30—40 cm^3 weit nach unten fort. Die Füllung des Reductionsrohres muss ein für allemal auf das sorgfältigste vorgenommen werden, indem man nach Einführung eines Wassertropfens in dasselbe und nach Beobachtung des gerade herrschenden Barometer- und Thermometerstandes berechnet, welches Volumen 100 cm^3 im Normalzustande bei den herrschenden Verhältnissen einnehmen würden und dieses Volumen thatsächlich einstellt, worauf man das Reductionsrohr durch den gefetteten Glashahn schliesst.

Um nun das reducirte Volumen des im Gasmessrohr A zur Absperrung gebrachten Gases zu messen, verfährt Lunge folgendermassen: Zunächst wird das Quecksilber in A und B ungefähr auf die gleiche Höhe gebracht; dann bleiben diese beiden Rohre vorläufig in Ruhe, während man C soweit hebt, dass in B das Quecksilber auf den Punkt

---

[1]) U. Kreusler, Berl. Ber. XVII, 29; Cl. Winkler, Berl. Ber. XVIII, 2533; G. Lunge, Chem. Industrie 1885, 163.

100 steigt. Nun spannt man die beiden Rohre B und C in die oben erwähnte Gabelklammer ein, durch welche ein gleichzeitiges und gleichmässiges Verrücken in der Weise ermöglicht wird, dass ihr gegenseitiger Abstand erhalten bleibt, und verschiebt sie gemeinsam so lange, bis das Quecksilberniveau in B (also auch der Theilstrich 100?) im Niveau des Quecksilbers in A steht, und findet durch darauffolgende Ablesung das abgesperrte Gasvolumen unmittelbar im corrigirten Zustande.

Man kann sich aber leicht überzeugen, dass das Quecksilberniveau in B jetzt nicht mehr auf den Theilstrich 100 steht (was ich oben durch ein Fragezeichen angedeutet habe), wie dies auf Grund einfacher theoretischer Erwägungen gar nicht anders möglich ist. Wenn ich nun, um diesen Fehler zu beseitigen, das Druckrohr B wiederum so weit verschiebe, bis das Quecksilberniveau in B wieder auf dem Theilstrich 100 steht, so wird dasselbe nicht mehr mit dem Quecksilberniveau in A übereinstimmen u. s. w. Freilich wird man, wenn man auf diese Weise fortfährt, die Einstellung auf das Normalvolumen in immer grösserer Annäherung erreichen; aber ganz so einfach, wie dies Lunge darstellt, ist die absolute Gasmessung mit Hilfe seines Gasvolumeters doch nicht.

Dieser Uebelstand tritt um so mehr hervor, je grösser der Unterschied zwischen dem Druck des reducirten Gases und dem herrschenden Barometerstande ist. Es wäre daher eine Erleichterung in der Handhabung des Apparates, wenn man die Gase nicht auf den gebräuchlichen Normalzustand (0^0 und 760 mm), sondern auf das von mir für die Compensationsmethoden der absoluten Gasmessung eingeführte Normalvolumen von 20^0 C und 760 mm reduciren würde. Der Theilstrich 100 im Reductionsrohr muss sich dann in der Mitte der Scala und nicht an ihrem oberen Ende befinden. Die Scala selbst braucht dann kein so grosses Volumen zu umfassen, wie bei dem Gasvolumeter von Lunge (siehe unten). Man könnte auch zwei Marken im Reductionsrohre

anbringen, eine an ihrem oberen Ende für die Reduction auf 0° und 760 mm und eine in der Mitte zur Reduction auf 20° C und 760 mm.

Die Einstellung könnte ferner bedeutend erleichtert werden durch Klemmschrauben, welche an die Gummischläuche angelegt werden.

Wie wir oben gesehen haben, ist die Vorschrift Lunge's, dass die in die Gabelkammer eingespannten Röhren B und C, wenn einmal in B auf den Theilstrich 100 eingestellt ist, in ihrer gegenseitigen Lage nicht mehr verrückt werden dürfen, nicht ganz correct. Dadurch wird der Nutzen dieser Gabelklammer ganz hinfällig. Aber auch sonst ist der Nutzen dieser Einrichtung nicht recht einzusehen; denn wenn B und C in ihrer gegenseitigen Lage nicht verrückt werden dürfen, so kann man dieselben ja auch ohne Gabelklammer in Ruhe lassen und nur A verschieben; der Effect müsste derselbe sein.

Viel einfacher als nach Lunge's Vorschrift ist die Handhabung seines Gasvolumeters, wenn man einfach die Quecksilberniveaus in A und B in gleiche Höhe bringt und dann die beiden Gasvolumina abliest. Man kann so freilich das reducirte Gasvolumen nicht direct ablesen, erhält dasselbe aber durch eine einfache Division durch das Volumen des Vergleichsgases. Wenn z. B. das abgelesene Volumen in A 20·5 cm³, in B 112·2 cm³ beträgt, dann verhält sich $x : 20{\cdot}5 = 100 : 112{\cdot}2$. Das reducirte Gasvolumen in A beträgt demnach $x = 18{\cdot}27$. Wenn man die Ablesung controlliren will, kann man dieselbe unter einem anderen Druck wiederholen, indem man einfach das Druckrohr C verschiebt.

Bei dieser Modification des Lunge'schen Verfahrens braucht das Druckgefäss nicht an einem Arm des Stativs verschiebbar zu sein. Man kann daher die Druckröhre durch irgend ein anderes Druckgefäss ersetzen. Eine derartige Modification des Gasvolumeters von Lunge ist in Fig. 44 dargestellt und aus dem bisher Gesagten ohne weiteres verständlich. Die Klemmschraube k

dient zur feinen Einstellung, nachdem man den Hahn m geschlossen hat.

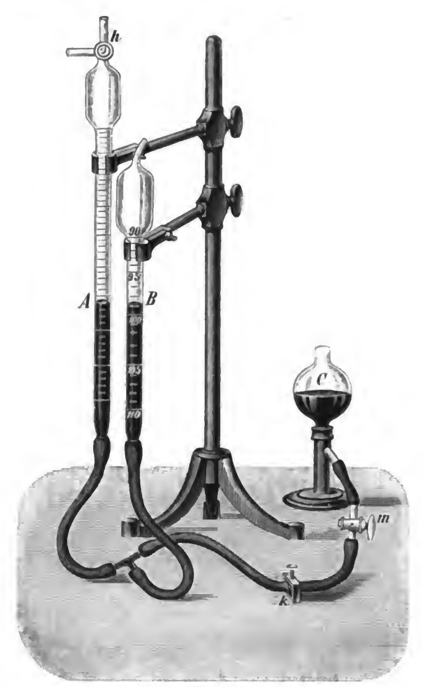


Fig. 44.

Eine weitere Modification dieses Gasvolumeters besteht darin, dass die Gasmessungen nicht bei continuirlich wechselndem Volumen sondern bei periodisch wechselndem Volumen vorgenommen werden. Die-

selbe (Fig. 45) zeichnet sich dadurch aus, dass die Volumsbestimmung bei gleicher Höhe des Apparates eine genauere ist. Die Ausführung der Gasmessungen besteht darin, dass

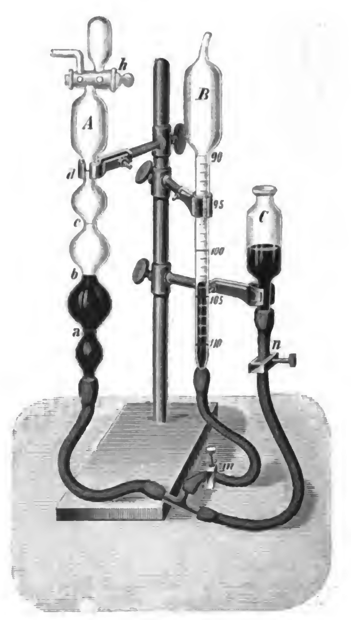


Fig. 45.

man das Quecksilberniveau in A mit Hilfe des Druckgefässes C auf eine der Marken einstellt und dann das Quecksilberniveau im Compensator B auf die gleiche Höhe bringt. Dies wird in ähnlicher Weise erreicht wie bei **Lunge's** Gas-

volumeter. Die Berechnung erfolgt dann, durch eine einfache Proportion ebenso wie bei Fig. 44. (Die feinere Einstellung mit Hilfe der Klemmschrauben.)

Da bei Fig. 44 und 45 die Reduction nicht auf 0° und 760 mm, sondern auf 20° C und 760 mm erfolgt, so befindet sich der Theilstrich 100 nicht am oberen Ende, sondern in der Mitte der Scala des Correctionsrohres. Um eine genauere Ablesung zu ermöglichen, umfasst die Scala am Compensator nicht wie bei Lunge's Gasvolumeter 30 bis 40 cm^3, sondern nur 15 bis 20 cm^3. Die Compensationsgefässe können an ihrem oberen Ende statt zugeschmolzen zu sein, auch durch einen Hahn mit Quecksilberdichtung geschlossen werden.

Hiemit will ich nun die Beschreibung der Methoden der statischen Gasabmessung beschliessen, obwohl es nicht schwer wäre, zu den bisherigen noch einige neue Methoden hinzuzufügen, von denen aber keine den hier beschriebenen überlegen wäre.

Bei der Auswahl der zu beschreibenden Methoden und Apparate hat nicht nur die praktische Verwendbarkeit, sondern auch die Systematik eine grosse Rolle gespielt. Um in dieser Beziehung keine grosse Lücke zu lassen, habe ich z. B. auch die Methoden bei Anwendung der pneumatischen Wanne beschrieben, obwohl ich nicht glaube, dass dieselben eine grosse Zukunft haben werden.

Die wichtigsten der im Vorausgehenden beschriebenen Methoden sind aber meiner Ansicht nach die Methode der technischen Gasanalyse und die Compensationsmethoden der absoluten und relativen Gasmessung mit Hilfe eines Differentialmanometers, und wenn es sich darum handeln würde, ein möglichst kurzes Lehrbuch der Gasometrie zu schreiben, so würde die Beschreibung dieser Methoden genügen. Eventuell könnte man noch die Druckmessung bei periodisch wechselndem Volumen hinzufügen.

Methoden zum Messen eines Gasstromes.

(Dynamische Gasmessung.)

Die unter diesen Titel fallenden Methoden und Apparate sind ebenso wichtig, wie die bisher beschriebenen Methoden der statischen Gasmessung; ja die praktische Bedeutung derselben wird in naher Zukunft noch eine viel grössere sein, u. zw. in einer Weise, wie dies jetzt wohl nur wenige ahnen. Alle Gasmessungen und Gasanalysen, welche continuirliche Processe oder dauernde Verhältnisse betreffen, werden in Zukunft mit Hilfe dieser Methoden continuirlich ausgeführt werden, zum grossen Theil auch selbstthätig und selbstregistrirend mit Hilfe graphischer Methoden.[1]) Dies gilt besonders für die Analyse von Beleuchtungsgasen, Feuerungsgasen, für die bei continuirlichen chemischen Processen entwickelten Gase (z. B. bei der Schwefelsäurefabrication), für Respirationsanalysen, biologische Untersuchungen, Luftanalysen, meteorologische Stationen, Ballonfahrten, hygienische Luftanalysen zur Untersuchung der Zimmerluft, Untersuchung von Ventilationsanlagen in Wohnräumen, Bergwerken u. s. w. Da es mir aus Zeitmangel nicht möglich ist, auf diesen Gegenstand entsprechend einzugehen, so will ich dieses weite Gebiet vorläufig gar nicht betreten.

[1]) Ueberall dort, wo die Anwendung einer directen graphischen Methode nicht möglich ist, z. B. für die Ablesung der Schwankungen eines Flüssigkeitsniveaus, wird man dieselben durch photographische, kinematographische, magnetographische etc. Methoden ersetzen können, wie man jetzt schon die einzelnen Phasen einer Bewegung mit Hilfe eines Kinematographen verfolgt. Natürlicher Weise brauchen die einzelnen Bilder für diese Zwecke nicht continuirlich zu sein, wie bei der Kinematographie, sondern nur in gewissen Intervallen aufgenommen zu werden.

DRITTER ABSCHNITT.

Die Hauptbestandtheile der gasometrischen Apparate.

Bei der Bearbeitung des zweiten Abschnittes stellte es sich heraus, dass ich mir viel Zeit und Mühe ersparen und auch den Umfang des Buches verkleinern konnte, indem ich die Hauptbestandtheile der gasometrischen Apparate zu einem besonderen Abschnitte vereinigte. Denn dadurch war ich in den Stand gesetzt, vieles, was sonst bei der Beschreibung der einzelnen Apparate immer wieder von Neuem hätte gesagt werden müssen, nur an einer einzigen Stelle anzubringen, auf die ich mich bei jeweiligem Vorkommen beziehen konnte. Die Einfügung dieses Abschnittes ermöglichte es auch, auf die Beschreibung solcher Modificationen, welche nur in der Anwendung verschiedener Messgefässe, Niveaugefässe oder Glashähne bestehen, zu verzichten.

Wenn dieselben doch hie und da beschrieben werden, so geschieht das nur dann, wenn sie Gelegenheit bieten, auch sonst etwas Neues vorzubringen.

Die Hauptbestandtheile aller gasometrischen Apparate sind:

I. Die Messgefässe,
II. die Niveau- und Druckgefässe,
III. die Sperrflüssigkeit, und
IV. die Glashähne und Quetschhähne.

Die Hähne bilden zwar nicht einen integrirenden Bestandtheil aller gasometrischen Apparate; sie sind aber für die Construction derselben von grösster Bedeutung und fehlen nur in den seltensten Fällen. Insbesondere die Glashähne sind es, welche die Beschreibung von Apparaten bisweilen sehr aufhalten, wenn man sie nicht als bekannt voraussetzen darf.

---

1. Gasmessgefässe (Messröhren und Pipetten).

Bei allen gasometrischen Operationen werden die Gase entweder in Messröhren, welche ihrer Länge nach mit einer aufgeätzten Theilung versehen sind, zur Absperrung gebracht, oder in Gasmesspipetten ohne Graduirung, welche häufig eine kugelförmige Gestalt besitzen.

Graduirungssysteme: Bei der Graduirung von Gasmessröhren muss man von dem Gedanken ausgehen, dass die Gase in der Messröhre immer so hoch als möglich steigen; die Theilung muss daher immer von dem höchsten Punkt der Messröhre, im allgemeinen also von dem Schlüssel des Hahnes, welcher gewöhnlich den oberen Abschluss einer Messröhre bildet, ihren Ausgangspunkt nehmen, und zwar muss für absolute Gasmessungen die Theilung immer von oben nach unten gezählt werden, damit man das über der Sperrflüssigkeit befindliche Gasvolumen immer direct ablesen kann. Dagegen handelt es sich bei Gasanalysen im allgemeinen nicht um die Bestimmung des Gesammtvolumens eines Gases, sondern um die durch die Absorption eines Gasbestandtheiles bewirkte Volumsabnahme. Daher soll bei den für Gasanalysen bestimmten Gasbüretten, Orsatapparaten etc. die Theilung immer von unten nach oben gehen, damit man die durch die Absorption eines Gasbestandtheiles bewirkte Volumsabnahme direct ablesen kann, und zwar ist es am praktischesten, wenn diese Ablesung direct in Volumsprocenten erfolgen kann. Deswegen soll das Gesammtvolumen einer Gasbürette immer 100 Theile betragen.

Die absolute Grösse dieser Theile ist für relative Gasmessungen gleichgiltig. Gewöhnlich wählt man Cubikcentimeter als Theilungseinheit, man ist aber durchaus nicht daran gebunden. Aber auch bei absoluten Gasmessungen interessirt uns das Volumen des zu messenden Gases in vielen Fällen gar nicht (obwohl eine Theilung in Cubikcentimeter in jedem Fall genügt, um mit Hilfe von Tabellen oder Rechnungen alles Uebrige zu erfahren). Häufig ist es das Gewicht des zu messenden Gases, was wir bei absoluten Gasmessungen erfahren wollen. Dazu stehen uns bei Apparaten, welche allgemeinen Zwecken dienen sollen (ich spreche hier hauptsächlich von Gasvolumetern, bei denen man mit Hilfe einer Compensationsvorrichtung das reducirte Volumen direct ablesen kann), zwei Wege für das Graduirungssystem offen: man wählt als Theilungseinheit entweder das reducirte Volumen von 1 mg Luft oder von 1 mg Wasserstoff (oder von 0·1 mg Wasserstoff). Im ersten Fall hat man das abgelesene Volumen einfach mit dem auf Luft bezogenen specifischen Gewicht zu multipliciren, um das Gewicht des gemessenen Gases zu erfahren, im zweiten Falle mit dem auf Wasserstoff bezogenen specifischen Gewicht (oder mit dem halben Moleculargewicht).

Anders ist es bei Apparaten, welche einem speciellen Zwecke dienen, z. B. nur zur gasvolumetrischen Bestimmung von Kohlensäure, Sauerstoff oder Stickstoff. (Bestimmung des Stickstoffs bei der organischen Elementaranalyse nach Dumas, im Harnstoff etc.) In diesem Falle wählt man als Einheit der Theilung das Volumen, welches 1 mg Kohlensäure, resp. Sauerstoff oder Stickstoff im Normalzustande[1]) einnimmt. Dann kann man die Kohlensäure, resp. den Sauerstoff oder Stickstoff direct in Milligrammen ablesen. (Vgl. Fig. 137.) Alle diese Apparate, bei denen man das Gewicht des zu mesenden Gases direct (oder durch Multiplication

[1]) Ueber das Normalvolumen s. S. 56.

mit dem Moleculargewicht) an der Scala ablesen kann, bezeichne ich als »Gasgravimeter«, während ich jene Apparate, bei denen man das reducirte Volumen an der Scala ablesen kann, als »Gasvolumeter« bezeichne. Ich gebrauche den Ausdruck »Gasvolumeter« demnach als Gattungsnamen, während G. Lunge ihn als Eigennamen für seinen Apparat verwendet.

Obwohl wir also gesehen haben, dass die Eintheilung in Cubikcentimeter bei gasometrischen Apparaten in den seltensten Fällen unbedingt geboten, häufig gar nicht einmal empfehlenswerth ist, so habe ich doch, um mir die Beschreibung zu erleichtern, die vorkommenden Apparate häufig derart beschrieben, als ob Cubikcentimeter die Theilungseinheit wären, auch wenn andere Grössenverhältnisse vortheilhafter oder wenigstens gleichwerthig sind. Wenn ich also z. B. bei der Beschreibung einer Gasbürette sage, dass ihr Inhalt 100 cm^3 beträgt und dass sie in 1/5 cm^3 getheilt ist, so ist es nach dem hier Gesagten selbstverständlich, dass es auch 100 andere Einheiten sein könnten und dass die Theilung bis auf 1/5 dieser anderen Einheiten zu reichen hätte.

Es ist klar, dass eine Messröhre um so genauere Ablesungen gestattet, je mehr Theilstriche sie auf einen bestimmten Inhalt enthält, je geringer also das Volumen zwischen je zwei Theilstrichen ist. Andererseits lässt sich aber die Zahl dieser Theilstriche nicht beliebig vermehren, weil wir an eine bestimmte Höhe der Messröhren gebunden sind, und zwar kann man sagen, dass dieselbe 60—70 cm nicht übersteigen soll. Am bequemsten wird man aber mit Messröhren von 30—50 cm Höhe arbeiten. Um trotzdem eine möglichst weitgehende Theilung anbringen zu können, pflegt man nur einen Theil der Messröhre zu graduiren, gewöhnlich den unteren, während der nicht graduirte obere Theil kugelförmig aufgeblasen ist und so nur eine geringe Höhe einnimmt. Unter Umständen kann man in dieser Beziehung ziemlich weit gehen. Z. B. genügt es bei Apparaten, welche nur zur Bestimmung des Kohlensäure-

gehaltes der Luft dienen, wenn 1%/v des Gesammtinhaltes am unteren Ende röhrenförmig und mit einer Theilung versehen ist, während die übrigen darüber befindlichen 99%/v kugelförmig aufgeblasen sein können.

Nicht immer ist es aber nothwendig, dass der graduirte Theil sich am unteren Ende des Messgefässes befindet; bei der Analyse von Gasen, deren Zusammensetzung innerhalb gewisser Grenzen bekannt ist, kann es mitunter auch zweckdienlich sein, zwischen zwei aufgeblasenen (erweiterten) Theilen des Messgefässes eine graduirte Scala anzubringen. Weitaus der wichtigste hiefür in Betracht kommende Fall ist die Bestimmung des Luftsauerstoffes.



Fig. 46.

Die in Fig. 46 abgebildete Gasmesspipette fasst von ihrem Hahnschlüssel bis zu der untersten Marke a 100 cm^3; sowohl der oberste Theil derselben, welcher 79 cm^3 beträgt, wie auch der unterste, welcher 20·5 cm^3 fasst, sind aufgeblasen, während sich dazwischen eine graduirte Scala befindet, welche nur 0·5 cm^3 oder noch weniger fasst. Da aber der Sauerstoffgehalt höchstens zwischen 20·5%/v und 21·0%/v schwankt, so genügt diese Theilung für alle Sauerstoffbestimmungen der Luft vollkommen. Sollte diese Gasmesspipette auch für Kohlensäurebestimmungen in der Luft verwendbar sein, so müsste sich ausserdem am unteren Ende eine graduirte Scala befinden, welche 1%/v umfasst.

Gasmessröhren mit Reserveräumen.

Wenn ein gasometrischer Apparat für allgemeinere Zwecke verwendbar sein soll, so müssen in demselben alle Gasvolumina innerhalb möglichst weiter Grenzen messbar sein. Um aber trotzdem bei möglichst geringer Höhe einer

Gasmessröhre eine möglichst weitgehende Theilung an derselben anbringen zu können, habe ich die sogenannten »Gasmessröhren mit Reserveräumen« construirt, welche zwei-, drei- oder vierschenkelig sein können.[1]) Dieselben unter-



Fig. 47.

scheiden sich von allen älteren Constructionen dadurch, dass der graduirte Theil mehrmals, also für verschiedene Gasvolumina zu Ablesungen verwendet werden kann.

[1]) Berl. Ber. XXX, 2758.

Die in Fig. 47 abgebildete, von einem Wassermantel umgebene Gasbürette besteht aus zwei oben mit einander communicirenden Schenkeln, von denen der eine, B, eine röhrenförmige Gestalt hat und zwischen a und b mit einer 20 cm^3 umfassenden Theilung versehen ist, während der andere zwischen den an verengten Stellen angebrachten Marken c und d, d und e, e und f, je 20 cm^3, zwischen f und g 19 bis 19·3 cm^3 fasst. Der Raum oberhalb der Marken g und b bis zum Hahn h fasst 0·7 bis 1 cm^3. Der Gesammtinhalt der beiden Schenkel von a und c einerseits bis zum Hahne h, andererseits beträgt demnach 100 cm^3. Die beiden Schenkel A und B sind durch den gusseisernen Fuss hindurch mit Hilfe zweier Kautschukschläuche, welche sich durch ein Gabelrohr zu einem einzigen vereinigen, mit dem gemeinsamen Niveaugefäss C verbunden. Mit Hilfe der beiden Quetschhähne m und n ist es möglich, nur einen der beiden Schenkel mit dem Niveaugefäss zu verbinden, während die Verbindung mit dem zweiten durch einen Quetschhahn unterbrochen ist. Die Gasmessung erfolgt für alle Volumina zwischen 80 cm^3 und 100 cm^3 derart, dass man das Sperrwasser in A mit Hilfe des Quetschahnes m bei c feststellt, worauf man mit Hilfe des Niveaugefässes C den betreffenden Theilstrich in B aufsucht. In gleicher Weise wird für alle Volumina zwischen 60 cm^3 und 80 cm^3 die Sperrflüssigkeit in A auf die Marke d festgestellt, für alle Volumina zwischen 40 cm^3 und 60 cm^3 auf die Marke e u. s. w., worauf dann jedesmal der betreffende Theilstrich in B aufgesucht wird. Das gemessene Gasvolumen ist dann immer gleich der Summe der beiden Ablesungen in A und B. Auf diese Weise können alle Volumina zwischen 1 cm^3 und 100 cm^3, resp. zwischen 0·7 cm^3 und 100 cm^3 gemessen werden; kleinere Volumina als 1 cm^3, resp. 0·7 cm^3 sind nicht messbar, weil sich dann das Sperrwasser in beiden Schenkeln bereits auf den obersten Marken b und g befindet.

Die in Fig. 47 abgebildete Gasbürette ist natürlicher Weise nur ein freigewähltes Beispiel für das den zweischenkeligen Messröhren mit Reserveräumen zu Grunde liegende

Princip, welches darauf beruht, dass die Grösse der einzelnen Abschnitte von B der Scala an A entspricht, so dass mit Hilfe der letzteren alle zwischen je zwei Marken in B gelegenen Volumina messbar sind. Auf diese Weise kann die Messung aller möglichen Volumina ausgeführt werden, wie durch eine continuirliche Scala. Wenn sich am unteren Ende der beiden Schenkel des Messgefässes oder auch nur bei einem derselben eine Ausflussöffnung für das Sperrwasser, welche zugleich auch als Ausströmungsstelle für das Gas dienen würde, befände, so würde dadurch die automatische Gasabmessung ermöglicht. (Vgl. S. 20 ff.)

Wenn der Inhalt, welchen die Scala in A umfasst, kleiner wäre als irgend ein Kugelraum in B, dann wäre eine solche continuirliche Messung aller möglichen Volumina nicht ausführbar; hingegen könnte der Inhalt der Scala ohne weiteren Schaden grösser sein, nur würde dann nicht die ganze Länge desselben ausgenützt.

Für die Grösse der einzelnen Abschnitte und der Scala sind alle möglichen Variationen möglich, von denen noch einige erwähnt werden sollen, um das Princip möglichst eindringlich darzulegen.

Die in Fig. 48 abgebildete Messröhre mit Reserveräumen unterscheidet sich von der in Fig. 47 dargestellten äusserlich dadurch, dass sie, anstatt in einen Fuss eingesetzt zu sein, an einem hölzernen Gestell montirt ist. Die Theilung des Scalenrohres B umfasst 25 cm, während die drei Kugelräume des Schenkels A in der Reihenfolge von unten nach oben 25 cm^3, 25 cm^3 und 24·2 cm^3 fassen, so dass für den restlichen Raum bis zum Hahne h noch 0·8 cm übrig bleiben, wenn die Summe 100 cm^3 betragen soll.

In vielen Fällen, z. B. für Rauchgasanalysen und für ureometrische Bestimmungen ist die Messung der kleinen Volumina bis zu einem bestimmten Betrage, z. B. bis zu 40 cm^3 oder 50 cm^3 nicht erforderlich. In diesem Falle gibt man den obersten Kugelraum ein grösseres Volumen, wie den übrigen. (Der umgekehrte Fall, dass der unterste Kugelraum ein grös-

seres Volumen erhält, tritt selten ein.) Derselbe kann dann je nach den Platzverhältnissen auch *oberhalb der Messröhre* angebracht werden. Wenn z. B. der eine Schenkel aus fünf Kugelräumen von je 10 cm^3 besteht, während die graduirte Scala des anderen Schenkels ebenfalls 10 cm^3 umfasst,

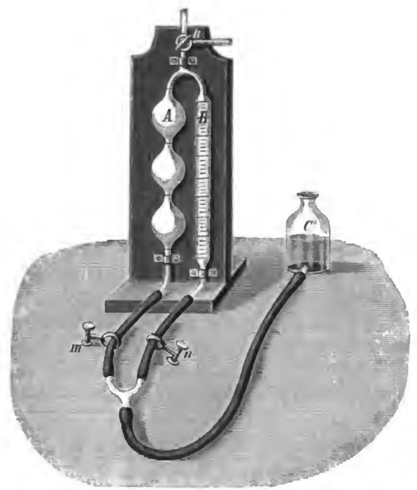


Fig. 48.

oberhalb deren sich noch ein Raum von 40 cm^3 befindet, dann sind in einem solchen Messapparate, wie leicht einzusehen, alle Volumina zwischen 40 cm^3 und 100 cm^3 messbar.

Der wichtigste Vortheil der Gasmessröhren mit Reserveräumen besteht, wie schon oben erwähnt, darin, dass sie bei einer verhältnismässig geringen Höhe eine ziemlich weitgehende Theilung ermöglichen. Man wird des-

halb die einzelnen kugelförmigen Erweiterungen, um Platz zu sparen, möglichst dicht über einander anbringen. Andererseits ist aber die technische Herstellung von solchen kugelförmigen Räumen, welche einen bestimmten, genau vorgeschriebenen Inhalt besitzen sollen, nicht möglich, wenn nicht an dem verengten Theil zwischen denselben ein gewisser Spielraum zum Anbringen der Marke vorhanden ist. Dieser Spielraum nimmt in der cylindrischen Einschnürung zwischen je zwei Kugelräumen eine um so grössere Länge ein, je geringer der Durchmesser dieser Einschnürung ist. Andererseits darf aber dieser Durchmesser dort, wo sich die Marke befindet, nicht grösser sein als der Durchmesser des mit der Scala versehenen Schenkels, weil sonst die genaue Ablesung an der Scala keinen Zweck hätte, wenn die Einstellung auf die Marke nicht mindestens mit derselben Genauigkeit erfolgen kann. Nun ist es aber, wie wir bereits oben gesehen haben, durchaus nicht unbedingt geboten, dass der Inhalt jedes einzelnen Raumes im Schenkel B genau gleich ist dem Volumen, welches die graduirte Scala umfasst. Dieses Volumen bedeutet vielmehr nur den Maximalwerth für den Inhalt der einzelnen Kugelräume zwischen je zwei Marken, über welchen hinaus die Messung aufhören würde, continuirlich zu sein, indem dann innerhalb eines gewissen Intervalles keine Messung möglich wäre. Dieser Maximalwerth braucht aber durchaus nicht erreicht zu werden. Man wird daher unter Umständen, wenn nämlich die Anzahl der Reserveräume eine grosse und der Durchmesser des mit der Theilung versehenen Schenkels klein ist, darauf verzichten, die einzelnen Kugelräume genau so gross zu machen, wie den Inhalt, welchen die Scala umfasst (obwohl dies sonst für die Bequemlichkeit der Ablesung und zur Ausnützung der Länge der Scala am günstigsten ist), und sich bei der Herstellung der Kugelräume darauf beschränken, dem Maximalwerthe möglichst nahe zu kommen. Dies gilt besonders für die später zu beschreibenden dreischenkeligen Messröhren mit Reserveräumen, weil bei denselben der mit der Theilung versehene

Schenkel (das Scalenrohr) im allgemeinen nur einen geringen Theil des Gesammtvolumens umfasst und daher einen kleinen Durchmesser besitzt; es gilt aber auch für die zweischenkeligen Messröhren, wenn die Anzahl der Reserveräume eine grosse und der Durchmesser des mit der Theilung versehenen Schenkels ein kleiner ist. In diesem Falle kann man den Durchmesser der Einschnürungen zwischen den Kugelräumen beliebig klein wählen.

Bei der in Fig. 49 schematisch dargestellten zweischenkeligen Messröhre z. B. umfasst der Schenkel A nur 10 cm³, welche dafür mit einer ziemlich weitgehenden Theilung versehen sein können. Um aber trotzdem alle Volumina innerhalb verhältnismässig weiter Grenzen messen zu können, ist es nothwendig, eine grössere Anzahl von Reserveräumen anzubringen, welche eine bedeutende Höhe einnehmen. Man muss daher Platz sparen und die einzelnen Reserveräume so nahe als möglich über einander anbringen. Daher ist es in diesem Falle vielleicht vortheilhaft, die einzelnen Reserveräume derart herzustellen, dass sie nicht genau dem idealen oder Maximalvolumen von 10 cm³ entsprechen, sondern möglichst wenig kleiner sind als 10 cm³, wie es bei der Anfertigung des Instrumentes der Zufall gerade ergibt.

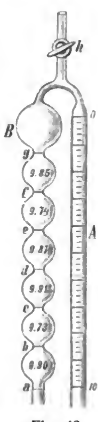


Fig. 49.

Der Raum zwischen den Marken a und b beträgt z. B. 9·80 cm³, dann folgen 9·73 cm³, 9·91 cm³, 9·87 cm³, 9·74 cm³ und 9·85 cm³. Der Raum zwischen den Theilstrichen 0 und 10 in A einerseits und in zwischen den Marken a und g in B andererseits fasst demnach 58·90 + 10 = 68·90 cm³. Der Raum oberhalb der Marke g und des Theilstriches 0 bis zu dem Hahne h muss also noch 31·1 cm³ fassen, wenn der Gesammtinhalt des Messgefässes 100 cm³ sein soll. In Folge dessen

sind in dieser Messröhre mit Reserveräumen alle Volumina zwischen 31·1 cm³ und 100 cm³ messbar. Das Volumen der einzelnen Reserveräume ist hier an der Zeichnung selbst ersichtlich gemacht; in Wirklichkeit werden aber auf dem Instrumente selbst nicht diese Zahlen eingeschrieben sein, sondern immer das Gesammtvolumen bis zu der betreffenden Marke, u. zw. für absolute Gasmessungen von oben angefangen (s. S. 120), also 31·1, 40·95 (= 31·1 + 9·85), 50·69 (= 40·95 + 9·74), 60·36 (= 50·69 + 9·67) u. s. w., für Gasanalysen hingegen von unten angefangen gerechnet, also 9·80, 19·53 (= 9·80 + 9.73), 29·44 (= 19·53 + 9·91) u. s. w.

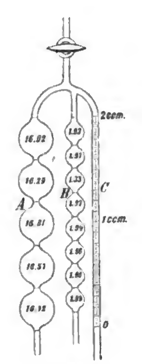


Fig. 50.

Das Volumen des Gases ist auch hier, wie überhaupt bei allen Gasmessröhren mit Reserveräumen gleich der Summe der Ablesungen in beiden Schenkeln. Wenn z. B. bei einer Gasmessung das Flüssigkeitsniveau in A auf dem Theilstrich 12·35, in B auf der Marke d steht, dann beträgt das Gesammtvolumen des zur Absperrung gebrachten Gases 12·35 + 60·36 = 72·71 cm³.

Auf diese Weise kann man durch Vermehrung der Reserveräume zu immer genaueren Gasmessapparaten gelangen; denn je zahlreicher die Reserveräume sind, desto kleiner braucht das Volumen derselben und auch das Volumen, welches die graduirte Scala umfasst, zu sein, desto feiner kann die Theilung der Scala sein. Aber allzu weit kann man in dieser Beziehung nicht gehen, weil die Apparate schliesslich zu hoch werden würden.

Aus diesem Grunde habe ich auch dreischenkelige Gasmessröhren mit Reserveräumen construirt; eine solche ist in Fig. 50 schematisch dargestellt, u. zw. sind auch hier wieder der Abbildung und der Beschreibung nicht die

idealen oder Maximalwerthe zu Grunde gelegt, sondern solche Volumina, welche sich den Maximalwerthen möglichst nähern, wie sie sich bei der Anfertigung des Instrumentes ergeben können. Diese Volumina sind in der Figur selbst angegeben und man kann aus denselben leicht das Princip erkennen, nach welchen dieses Gasmessgefäss construirt ist, nämlich dass jeder einzelne Abschnitt des Schenkels B weniger (im Maximum ebensoviel) fasst wie die graduirte Scala im Schenkel C, d. i. hier 2 cm^3, und dass jeder Kugelraum im Schenkel A weniger (im Maximum ebensoviel) fasst als die beiden Schenkel B und C zusammengenommen, d. i. hier 15·07—2—17·07 cm^3. Alle drei Schenkel A + B + C fassen zusammengenommen bis zu den obersten Marken 98·48 cm^3. Wenn nun der Gesammtinhalt des Gasmessgefässes 100 cm^3 betragen soll, so muss sich oberhalb der obersten Marken der drei Schenkel bis zum Hahne noch ein Raum von 1·52 cm^3 befinden.

Die Gasmessung erfolgt nach demselben Princip wie in der zweischenkeligen Gasmessröhre mit Reserveräumen, nur besteht hier jede Messung nicht aus zwei sondern aus drei Ablesungen. Zuerst sucht man die betreffende Marke am Schenkel a auf und stellt die Sperrflüssigkeit mit Hilfe eines Hahnes und einer Schraubenklemme daselbst fest, dann ganz in der gleichen Weise in B, zum Schlusse sucht man den betreffenden Theilstrich der Scala C auf. Die in den drei Schenkeln abgelesenen Gasvolumina werden dann einfach addirt.

Auch hier sind wie bei der zweischenkeligen Messröhre mit Reserveräumen wieder alle möglichen Variationen der Volumsverhältnisse möglich, wenn nur das oben gegebene Princip dabei eingehalten ist. Nach dem gleichen Princip könnte man, wenn sich die Nothwendigkeit herausstellen sollte, auch vierschenkelige Messröhren mit Reserveräumen construiren.

Während die bisher erwähnten Gasmessröhren mit Reserveräumen zur continuirlichen Messung aller möglichen Volumina dienen, genügt es oft, nament-

lich für die Analyse von Gasgemengen, deren Zusammensetzung innerhalb gewisser Grenzen constant ist, die Gasmessungen innerhalb gewisser Intervalle ausführen zu können. So z. B. werden Gasmessgefässe, welche nur für Luftanalysen (Bestimmung von Kohlensäure, Sauerstoff, Wasserdampf und Beimengungen) dienen, nur einen einzigen Reserveraum enthalten müssen welcher 20·5 cm^3 fasst, während das Scalenrohr nur 1 cm^3 umfasst, so dass alle Volumina von 99 cm^3 bis 100 cm^3 und von 78·5 cm^3 bis 79·5 cm^3, resp. bei Gasanalysen alle Volumsverminderungen von 0°/v bis 1°/v und von 20·5°/v bis 21·5°/v messbar sind. Eine derartige Gasmessröhre ist in Fig. 51 dargestellt und bedarf keiner weiteren Erläuterung.



Fig. 51.

Eine Modification dieses für Luftanalysen bestimmten Gasmessgefässes bestände darin, dass das Scalenrohr A nur 0·5°/v umfasst, während die Kugelräume des Schenkels B in der Reihenfolge von unten nach oben 0·5°/v, 1·5°/v, 19·5°/v, 78·5°/v fassen. Mit Hilfe eines solchen Messgefässes können alle Luftanalysen ausgeführt werden, bei denen der Wasserdampfgehalt, resp. Kohlensäuregehalt zwischen 0°/v bis 1·5°/v schwankt, während der Sauerstoffgehalt zwischen 20·5°/v und 21°/v schwanken darf.

Alle die bisher in diesem Capitel beschriebenen Gasmessröhren mit oder ohne Reserveräume werden bei solchen gasometrischen Apparaten angewendet, in denen die Gasmessung bei continuirlich wechselndem Volumen erfolgt, u. zw. können bei allen gasometrischen Apparaten die Gasmessröhren mit Reserveräumen an die Stelle der einfachen Gasmessröhren treten und umgekehrt; eine Ausnahme hievon macht nur die Gasmessung über der pneumatischen Wanne, bei der Gasmessröhren mit Reserveräumen nicht anwendbar sind.

Gasmesspipetten.

Es gibt aber noch zwei andere Arten der statischen Gasmessung, nämlich die Gasmessung bei constantem Volumen und die Gasmessung bei periodisch wechselndem Volumen.

Zur Gasmessung bei constantem Volumen dienen zumeist kugelförmige Pipetten, welche nur an ihrem unteren Ende eine Marke besitzen.

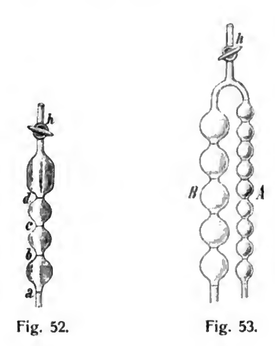


Fig. 52. Fig. 53.

Zur Gasmessung bei periodisch wechselndem Volumen hingegen dienen Pipetten mit mehreren kugelförmigen Erweiterungen, zwischen denen an verengten Stellen Marken angebracht sind. (Fig. 52.) Die graduirte Scala, welche den einzelnen Abschnitten dieser Pipetten entspricht, befindet sich an einem anderen Theile des Apparates, z. B. an einer Niveauröhre oder an einer Barometerröhre, Schlittenvorrichtung, am Compensator etc. Derartige Vorrichtungen werden bei Gelegenheit besprochen.

Hier sei nur ganz allgemein bemerkt, dass das Volumen der einzelnen Abschnitte bei solchen einfachen Pipetten von

unten nach oben abnehmen muss, wenn dieselben der correspondirenden Scala entsprechen sollen. Der oberste Raum zwischen h und g (Fig. 52) kann wieder grösser sein, da die demselben entsprechenden Gasvolumina nicht mehr messbar sind.

Während diese einfachen Pipetten für die Gasmessung bei periodisch wechselndem Volumen den zweischenkeligen Gasmessröhren mit Reserveräumen entsprechen, kann man in Analogie zu den dreischenkeligen Messröhren mit Reserveräumen auch zweischenkelige Pipetten construiren, welche aus den dreischenkeligen Messröhren mit Reserveräumen dadurch erhalten werden, dass man den mit der graduirten Scala versehenen Schenkel einfach weglässt. Eine solche zweischenkelige Pipette für die Gasmessung bei periodisch wechselndem Volumen ist in Fig. 53 abgebildet. (Vgl. auch Fig. 13, S. 48.)

Der Fassungsraum von Gasmessgefässen.

Ueber den Fassungsraum von solchen Gasmessgefässen, welche für gravimetrische Bestimmungen dienen, lässt sich keine allgemeine Regel geben. Derselbe hängt von verschiedenen Umständen ab, namentlich von der Beschaffenheit derjenigen Körper, aus denen die zu messenden Gase entwickelt werden. So z. B. darf bei Dampfdichtebestimmungen das Gewicht der zu verdampfenden Substanz nicht allzu klein sein, wenn man zu verlässlichen Resultaten gelangen will. Wenn nun die Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck ausgeführt wird, so wird das Volumen des entwickelten Gases bei gleichem Gewicht des verdampften Körpers entsprechend grösser sein. Alle diese Umstände sind für den Fassungsraum des zu verwendenden Gasgravimeters, resp. Gasvolumeters massgebend. Das Volumen des entwickelten Gases hat dagegen für diese Frage keine Bedeutung.

Anders bei Gasanalysen! Hier bilden Gase, welche immer nahezu unter den gleichen Bedingungen stehen, den

Ausgangspunkt der Untersuchung, und das Volumen des zur Untersuchung verwendeten Gases ist massgebend sowohl für den Fassungsraum der Messapparate als auch für die Absorptionsapparate.

Es ist begreiflicher Weise von Vortheil, den Fassungsraum der Gasmessgefässe so klein als möglich zu wählen, so weit die Genauigkeit der Analyse darunter nicht leidet, weil dadurch alle mit denselben verbundenen Apparate (Gaspipetten und andere Absorptionsapparate, Gasometer u. s. w.) und der Verbrauch an Reagentien dementsprechend verkleinert werden. Nun sind die wichtigsten Fehlerquellen der Gasanalysen, die auf der Volumsänderung der Gase durch Druck und Temperatureinflüsse und auf der Absorption der im analytischen Sinne unlöslichen Gasbestandtheile im Absorptionsmittel beruhen, der Menge des zur Analyse verwendeten Gases direct proportional und können durch Verwendung eines grösseren Volumens zur Analyse nicht vermindert werden. Der Ablesefehler ist zum grössten Theile durch die Construction der Messapparate und die Form der Messgefässe und nur zum geringsten Theile durch deren Volumen bedingt.

Es bleiben daher nur zwei wichtigere Fehlerquellen übrig, deren absolute Grösse dem Volumen der zur Untersuchung verwendeten Gase nicht proportional, sondern von demselben nahezu unabhängig ist.

1. Der Fehler der beim Ueberführen der Gase aus dem Messgefäss in die Absorptionsvorrichtung durch Einschluss von Luftblasen entsteht. Diese Fehlerquelle habe ich bei den meisten Messapparaten fast vollständig beseitigt, indem ich als oberen Abschluss der Messgefässe im allgemeinen den in Fig. 68 und 69 abgebildeten Zweiweghahn (eventuell einen Zweiweghahn anderer Construction oder auch einen Dreiweghahn) verwende. Dieser Fehler, welcher übrigens bei Verwendung von Capillarhähnen und eng capillaren Verbindungsstücken nicht sehr ins Gewicht fällt, tritt daher nur noch dann auf, wenn das obere Ende

des Messgefässes durch einen einfachen Glashahn oder Quetschhahn gebildet wird (vgl. Fig. 2 und 6), ferner bei Orsatapparaten und Apparaten ähnlicher Construction und bei Verwendung zusammengesetzter Gaspipetten. (Fig. 116 und 120.)

2. Der Fehler, welcher durch Adhäsion der Sperrflüssigkeit an den Glaswänden und durch deren nachträgliches Zusammenfliessen entsteht. Dieser Fehler beträgt bei einer 100 cm^3 fassenden Gasmessröhre, wenn man das Sperrwasser rasch ablaufen lässt und dann sogleich zur Ablesung schreitet, 0·3 cm^3 bis 0·6 cm^3. Wenn man hingegen 5–6 Minuten (oder auch länger) auf das Zusammenfliessen des an den Glaswänden haftenden Wassers wartet, beträgt er nur noch 0·05 cm^3 bis 0·15 cm^3. Weitaus am geringsten fällt aber dieser Fehler aus, wenn man das Sperrwasser nicht rasch ablaufen lässt und erst dann nachträglich auf das Zusammenlaufen desselben wartet, sondern dafür sorgt, dass das Wasser, welches sonst an den Glaswänden haften bleiben würde, von dem langsam sinkenden Wasserniveau gleich mitgenommen wird (vgl. S. 19, 21), was sich ziemlich genau beobachten lässt. In diesem Falle beträgt der Fehler bei reinen Glaswänden nie mehr als 0·05 cm^3. Bei besonders sorgfältigem Arbeiten ist es mir sogar gelungen, diesen Fehler für 50 cm^3 Wasser auf 0·01 cm^3 bis 0·015 cm^3 zu reduciren; ich machte diese Versuche mit Hilfe des in Fig. 32 abgebildeten Apparates, indem ich bei Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit ein eingesperrtes Luftquantum aus der Pipette A mehrmals in eine Quecksilberpipette überführte und wieder nach A zurückführte und die Volumsdifferenz ablas.

Bei Verwendung von reinem Quecksilber ist der Fehler, der durch Anhaften von Quecksilberkügelchen an den Glaswänden entstehen kann, so gering, dass er gar nicht in Betracht kommt. Der Fehler durch Einschluss von Luftblasen zwischen dem Quecksilber und den Glaswänden tritt nur dann auf, wenn man das Quecksilberniveau zu rasch steigen lässt.

Aus dem hier Gesagten und aus noch anderen Erwägungen, die ich hier nicht weiter ausführen will, komme ich zu folgenden Schlüssen:

a) Bei Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit genügt ein Fassungsraum der Messgefässe von 50 cm³ unter allen Umständen vollkommen, wenn nach der Methode der technischen Gasanalyse unter den oben angegebenen Bedingungen gearbeitet wird. In vielen Fällen würde man sogar mit einem Fassungsraum von 25 cm³ bis 30 cm³ ausreichen. Nur bei Verwendung zusammengesetzter Gaspipetten (mögen dieselben mit dem Messgefäss in ständiger Verbindung stehen oder nicht), ferner bei den Gasbüretten von Bunte und Bunte-Bleier (Fig. 95—98), und vielleicht dann, wenn der obere Abschluss einer Messröhre durch einen einfachen Glashahn oder Quetschhahn gebildet wird (Fig. 2 und 6) ist man berechtigt, Messgefässe von 100 cm³ zu verwenden. Für die exacteren Methoden der Gasmessung sind bei Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit grössere Messgefässe wohl angezeigt, doch wäre es zwecklos über 100 cm³ bis 150 cm³ hinauszugehen, wegen der sonstigen Fehler, die bei der Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit unvermeidlich sind und die durch die Löslichkeit der Gase bedingt sind.

b) Bei Verwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit genügt es für die Methode der technischen Gasanalyse, dem Messgefäss einen Fassungsraum von 10 cm³ bis 20 cm³ zu geben. Für die exacteren Methoden der Gasmessung (Druckmessung bei constantem und bei periodisch wechselndem Volumen) ist ein Fassungsraum von 20 cm³ bis 40 cm³ unter allen Umständen ausreichend. Nur die allerexacteste der gasometrischen Methoden (Verwendung eines Tropfen-Differentialmanometers in Verbindung mit einem Compensator) vermag die Verwendung grösserer Volumina zu rechtfertigen. Aber auch in diesem Falle

braucht man unter gewöhnlichen Verhältnissen über 50 cm^3 nicht hinauszugehen.

Alle diese Angaben gelten nur dann, wenn kein schädlicher Raum vorhanden ist, sonst muss man unter Umständen bedeutend grössere Volumina anwenden, um den Einfluss desselben zu vermindern.

II. Niveau- und Druckgefässe.

Unter einem Niveaugefäss versteht man in der Gasometrie ein Gefäss, welches mit einer mit der Sperrflüssigkeit des Gasmessgefässes communicirenden Flüssigkeit gefüllt ist, derart, dass man die Niveaudifferenz zwischen dem Niveaugefäss und dem Messgefäss beobachten kann.

Die älteste Form eines Niveaugefässes ist eine offene mit einer Sperrflüssigkeit gefüllte Wanne, die sogenannte pneumatische Wanne, wie sie auch Bunsen zu allen Gasmessungen verwendet. Je nachdem bei derselben eine grosse Oberfläche oder aber eine grosse Tiefe erfordert wird, erhält sie eine flache (Fig. 15) oder eine cylindrische Form. (Fig. 17.) Eine Form, welche diese beiden Erfordernisse zu gleicher Zeit erfüllt, ist in Fig. 16 abgebildet.

In neuerer Zeit wird die offene pneumatische Wanne mit Recht nicht mehr so häufig verwendet wie früher; statt dessen gebraucht man gewöhnlich solche Niveaugefässe, welche mit dem Messgefäss entweder durch einen Schlauch verbunden sind, oder in starrer Verbindung mit demselben stehen.

Um die Niveaudifferenz besonders scharf beobachten zu können, ist es vortheilhaft, wenn das Niveaugefäss eine röhrenförmige Gestalt und denselben Durchmesser wie die Messröhre besitzt. Ausserdem soll es sich bei der Ablesung möglichst dicht neben der Mess-

röhre befinden, um mit freiem Auge ganz sicher beurtheilen zu können, ob die beiden Flüssigkeitsniveaus sich thatsächlich in gleicher Höhe befinden.

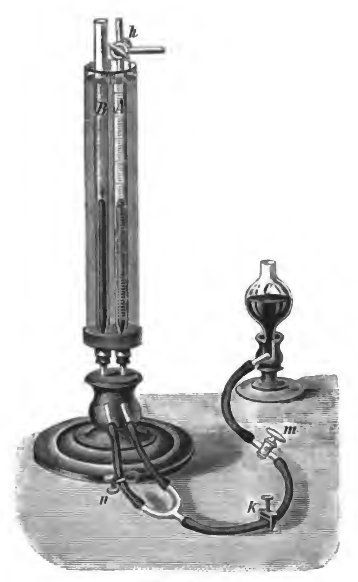


Fig. 54.

Dies ist bei Fig. 54 der Fall. Die Messröhre A und die mit ihr communicirende Niveauröhre B sind von einem gemeinschaftlichen Wassermantel umgeben. Wenn nun die Gasmessung unter dem Druck der äusseren Atmosphäre erfolgen soll (Methode der technischen Gasanalyse), so muss das Flüssigkeitsniveau in A und B

während aller Ablesungen genau in gleicher Höhe stehen. Um dies zu bewirken, müssen wir ein Mittel besitzen, durch welches das Niveau der Sperrflüssigkeit verschoben und das Gas in der Messröhre unter verschiedenen Druck gesetzt werden kann. Dies geschieht durch das durch einen Gummischlauch verbundene sogenannte Druckgefäss C, welches man so lange hebt oder senkt, bis die Sperrflüssigkeit in A und B gleich hoch steht. Dies könnte man noch genauer beobachten, wenn nicht nur die Messröhre A sondern auch das Niveaurohr B mit Theilstrichen versehen wäre, welche in gleicher Höhe mit den gleich bezeichneten Theilstrichen in A stehen.

Man kann sich diese Niveaueinstellung erleichtern, indem man den Hahn m schliesst und die feinere Einstellung mit der Klemmschraube k besorgt. Der Quetschhahn n, von dem bisher noch nicht die Rede war, muss bei dieser ganzen Operation geöffnet sein. Derselbe dient nur dazu, um zu verhindern, dass das Quecksilber beim Heben des Druckgefässes C aus der Röhre B austritt. Den gleichen Zweck könnte man auch erreichen, indem man die Mündung von B mit einem Stopfen versieht.

Ein zweites Beispiel einer derartigen Niveauröhre, welche in diesem Falle bei einer zweischenkeligen Messröhre mit Reserveräumen angewendet ist, ist in Fig. 55 abgebildet und bedarf kaum einer näheren Erläuterung. Die beiden Druckgefässe D und E können auch durch ein einziges ersetzt werden.

Derartige Niveauröhren, welche mit dem Messgefäss zu einem festen System verbunden sind, können nicht zu gleicher Zeit auch als Druckgefässe dienen. Sie eignen sich am besten für die Methoden der Druckmessung bei constantem und bei periodisch wechselndem Volumen (vgl. Fig. 9, 12, 13, 14, 42 u. s. w.) und höchstens noch für die Methode der technischen Gasanalyse.

In allen anderen Fällen, zumeist auch bei der Methode der technischen Gasanalyse, pflegt man die beiden Func-

tionen einer Niveauröhre und eines Druckgefässes zu einem einzigen zu vereinigen, welches zu gleicher Zeit als Niveau- und Druckgefäss dient.

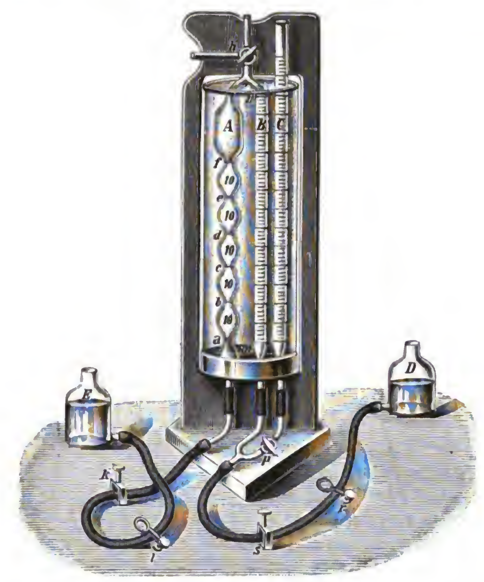


Fig. 55.

Denken wir uns z. B. bei Fig. 55 die Niveauröhre C einfach weg, so könnte man die Ablesungen auch mit Hilfe der Druckflasche D allein bewirken, indem man dieselbe so lange hebt oder senkt, bis das Flüssigkeitsniveau in ihr und B gleich hoch steht. Die Ablesung wäre dann freilich etwas weniger genau, weil die Oberfläche in D grösser ist als in

B und in Folge dessen auch die Oberflächespannung eine andere ist.

Diese Form einer einfachen Flasche ist daher für Druckgefässe, welche zugleich auch als Niveaugefässe dienen sollen, nicht sehr geeignet. Auch die Niveauröhre, welche W. Hempel[1]) bei seiner Gasbürette anwendet, halte ich nicht für sehr praktisch. Ebensowenig die Niveauröhren, welche in dem Arm eines Stativs verschoben werden. Statt dessen bediene ich mich jetzt der in Fig. 56 abgebildeten zweischenkeligen Niveau- und Druckflasche[2]), deren engerer Schenkel A dieselbe Weite besitzt wie die Messröhre, für welche diese Ni-

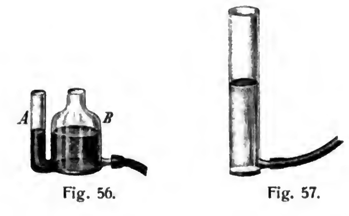


Fig. 56. Fig. 57.

veauflasche verwendet wird, während der weitere Schenkel B dazu bestimmt ist, die Hauptmenge der Flüssigkeit aufzunehmen. Bei allen Gasmessungen nach der Methode der technischen Gasanalyse wird der engere Schenkel A möglichst nahe an die Messröhre herangebracht und das Niveau darin und in der Messröhre zu gleicher Zeit beobachtet. Früher bediente ich mich des in Fig. 57 abgebildeten Niveaucylinders[3]) Bei Verwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit sind die Druckgefässe mit gusseisernem Fuss (Fig. 58), deren sich W. Hempel mit Vorliebe bedient und das in Fig. 59 abge-

[1]) W. Hempel, Habilitationsschrift, Braunschweig 1878. S. 8.
[2]) Otto Bleier, Berl. Ber. XXX, 2759.
[3]) Otto Bleier, Berl. Ber. XXX, 698.

bildete, welches aber nicht selbständig stehen kann, sehr praktisch. Für sehr exacte Druckmessungen empfiehlt es sich, das in Fig. 59 abgebildete Niveaugefäss (oder ein ähnliches) mit Hilfe einer Schlittenvorrichtung oder einfach mit Hilfe einer fixen Rolle zu bewegen, da sich kleine Verschiebungen mit der freien Hand nicht so genau ausführen lassen. Die in Fig. 60 abgebildete Schlittenvorrichtung (vgl. auch Fig. 10), welche aus einer von W. Hempel[1]) beschriebenen hervorgegangen ist, ist für diesen Zweck sehr gut geeignet.



Fig. 58.



Fig. 59.

Während die bisher beschriebenen Niveaugefässe nur zur Vergleichung des Druckes eines Gases mit dem Druck der äusseren Luft dienen, gibt es auch solche, welche eine absolute Druckmessung ermöglichen. Das sind die sogenannten Barometerrohre (vgl. Fig. 8 und 41), nämlich Barometer, deren Quecksilber mit dem als Sperrflüssigkeit eines Gasmessgefässes dienenden Quecksilber communicirt. Zur Niveaueinstellung braucht man gewöhnlich neben diesen Barometerröhren besondere Druckgefässe. Aber auch hier kann die Function eines Niveau- und Druckgefässes vereinigt werden, und zwar durch ein solches Druckgefäss, welches selbst ein Torricelli'sches Vacuum besitzt.

[1]) W. Hempel, neue Methoden zur Analyse der Gase, Braunschweig 1880, S. 98.

In dem in Fig. 61 dargestellten Niveau- und Druckgefäss, welches an einer Milimeterscala mit Hilfe einer Rolle auf und nieder bewegt werden kann, kann man sich ein

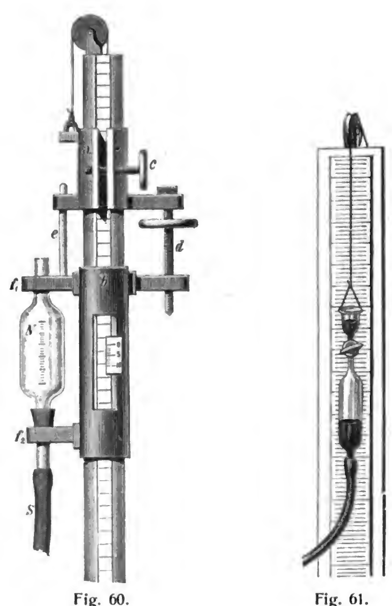


Fig. 60. Fig. 61.

solches Vacuum immer leicht erzeugen, indem man es bei geöffnetem Hahne h so tief senkt, dass das Quecksilber in den Becheraufsatz steigt. Wenn man dann das Niveaugefäss bei geschlossenem Hahne h wieder hebt, dann befindet sich unterhalb des Hahnes ein Vacuum (welches eventuell mit

Wasserdampf erfüllt ist), und man kann dasselbe nun genau so wie eine Barometerröhre verwenden, um den Druck eines Gases oder auch den Atmosphärendruck direct ablesen zu können. Dieses Barometergefäss könnte natürlicher Weise auch in die in Fig. 60 abgebildete Schlittenvorrichtung eingesetzt werden. Das Gleiche gilt auch von dem in Fig. 62 abgebildeten, oben zugeschmolzenen Niveau- und Druckgefäss.



Fig. 62.

III. Sperrflüssigkeiten.

Zur unteren Abgrenzung der in einem Messgefäss zur Absperrung gebrachten Gasvolumina bedient man sich der sogenannten Sperrflüssigkeiten. Als Sperrflüssigkeiten sollen nur Quecksilber oder reines Wasser verwendet werden.

Quecksilber, von Priestley in die Gasometrie eingeführt, bietet die einzige Möglichkeit, sämmtliche aus der Löslichkeit der Gase im Sperrmittel resultirende Fehler auszuschliessen. Diesem grossen Vortheile stehen aber zahlreiche Uebelstände gegenüber, welche die Anwendung desselben einschränken; vor allem der hohe Preis, die Giftigkeit desselben und das bedeutende Gewicht, welches bei der Handhabung ermüdet, Schläuche sprengt, Hähne heraustreibt und auch Glasgefässe, besonders wenn sie mit einer eingeätzten Theilung versehen sind, leicht zertrümmert. Deswegen soll man mit Quecksilber nie anders als auf dem Quecksilbertische arbeiten. Um das abgesperrte Gas mit Feuchtigkeit gesättigt zu erhalten, was bei Verwendung von Wasser von selbst geschieht, muss man einen überschüssigen Wassertropfen an die Oberfläche des Quecksilbers bringen. Dies genügt aber eigentlich nur bei geringen Temperaturschwankungen für sehr exacte Gasmessungen. Besser ist es, wenn die Glaswände

der Messröhre feucht sind, weil die Verdunstung eines Wassertropfens den Temperaturschwankungen nicht rasch genug folgen kann. Ferner lässt das hohe specifische Gewicht des Quecksilbers die Fernrohrablesung als unbedingt geboten erscheinen, wenn die Druckbestimmung nicht mit Hilfe eines empfindlichen Differentialmanometers erfolgt; denn jeder Fehler in der Ablesung der Quecksilbersäule bedeutet einen Fehler, der 13·6mal so gross ist, als wenn Wasser als Sperrflüssigkeit verwendet worden wäre. So bedingt schon ein Ueberdruck von 1 mm Quecksilberhöhe einen Fehler von $\frac{1}{760} \times 100 = 0{\cdot}13^0/v$. Die Ablesung mit freiem Auge oder mit der Lupe ist daher für exacte Gasmessungen nur bei Verwendung eines Differentialmanometers in Verbindung mit einem Correctionsrohr möglich, denn durch diese Methode wird man von dem Eigengewicht der Sperrflüssigkeit ganz unabhängig.

Die Anwendung des Quecksilbers als Sperrmittel ist daher eine beschränkte und soll nur dann eintreten, wenn die Exactheit der Analyse es erfordert. In allen anderen Fällen darf nur reines Wasser als Sperrflüssigkeit verwendet werden, das aber nicht direct der Wasserleitung entnommen sein darf, sondern einer kleinen Tonne oder einer Wasserflasche, welche sich an einem erhöhten Wandbrett über dem Arbeitstisch befindet und immer am Schlusse der Arbeitszeit mit Wasser gefüllt werden soll, um stets Wasser von Zimmertemperatur zur Verfügung zu haben.

In manchen gasanalytischen Laboratorien wird zur Bestimmung der Rauchgase kohlensäurehältiges Sperrwasser verwendet. Dies ist entschieden zu verwerfen. Denn wenn man Wasser von Zimmertemperatur mit Kohlensäure sättigt, so nimmt jeder Cubikcentimeter desselben 0·902 cm^3 Kohlendioxyd auf. Wenn wir nun dieses kohlensäurehältige Wasser als Sperrflüssigkeit für ein Gas benützen, welches $1^0/v$ CO_2 enthält, so beträgt der Partialdruck der Kohlensäure in diesem Gase nur den 100sten Theil der Tension der

Kohlensäure in dem mit ihr gesättigten Wasser. Jeder Cubikcentimeter des letzteren kann daher in Berührung mit diesem Gase 0·902 – 0·009 = 0·893 cm³ CO_2 abgeben, während ein Cubikcentimeter reines Wasser nur 0·009 cm³ CO_2 absorbiren könnte. Der Fehler ist also in diesem Falle 99mal so gross, als wenn nur reines Wasser verwendet worden wäre. Nicht viel besser wird dies natürlicher Weise, wenn man einen Theil kohlensäurehältiges Wasser mit ein oder zwei Theilen reinen Wassers mengt. Aber selbst wenn die Kohlensäure im Sperrwasser denselben Partialdruck hat wie in dem zu untersuchenden Gas, so hilft das noch immer nichts. Denn wenn auch bei der ersten Gasmessung zu Beginn der Analyse Gleichgewicht herrscht, so fällt doch nach der Absorption der Kohlensäure der Partialdruck derselben weg, und die Kohlensäure des Sperrwassers kann wieder ausströmen.

Aus diesen Darlegungen geht hervor, dass reines Wasser einem gashältigen Sperrwasser im allgemeinen vorzuziehen ist.[1]) Eine vollständige Beseitigung der aus der Löslichkeit der Gase sich ergebenden Fehler ist eben nur durch die Verwendung von Quecksilber, bei der ersten Gasabmessung zu Beginn der Analyse auch durch die automatische Gasabmessung[2]) möglich.

Man hat vielfach vorgeschlagen, concentrirte Salzlösungen, Petroleum, Glycerin, Oele etc. als Sperrmittel für leicht lösliche Gase in die technische Gasanalyse einzuführen. Aber die Unzukömmlichkeiten und Fehler, welche die Anwendung solcher Flüssigkeiten von zäher Consistenz mit sich bringt, werden nicht aufgewogen durch den Vortheil, dass die meisten Gase in denselben nicht sehr

[1]) Gewöhnlich verfolgt man freilich das entgegengesetzte Princip; so empfiehlt W. Hempel in seinen »gasanalytischen Methoden (Braunschweig, 1890) auf Seite 30 mit den zu untersuchenden Gasen gesättigtes Wasser als Sperrmittel für seine Gasbürette mit Temperatur- und Barometercorrection.

[2]) Vgl. S. 20.

stark löslich sind.[1]) Denn abgesehen davon, dass sie die Gefässe verschmieren und schwer zu reinigen sind, adhäriren sie in anderem Maasse als Wasser an der Bürettenwandung und brauchen deshalb beträchtlich längere Zeit zum Ab- und Zu sammenfliessen. Ausserdem geben sie auch dadurch Anlass zu Fehlern, dass ihre Dampfspannung von der des Wassers verschieden ist. Aus diesem Grunde müssen bei Apparaten mit vereinigter Mess- und Absorptionsvorrichtung, bei denen die Absorptionsmittel in das Messgefäss selbst hineingebracht werden, das letztere erst mit Wasser ausgespült werden, bevor man zur Ablesung schreitet. Uebrigens ist die Löslichkeit vieler Gase in Oelen und Petroleum nicht so gering, als man gewöhnlich anzunehmen pflegt. Sauerstoff und Stickstoff sind im Petroleum sogar stärker löslich als im Wasser. Auch Röstgase und Kohlenwasserstoffe werden von demselben in beträchtlicher Weise aufgenommen.

Aus diesen Gründen wurde die Anwendung solcher Sperrflüssigkeiten im allgemeinen wieder aufgegeben. Statt dessen hat man in Wasser leicht lösliche Gasbestandtheile in einer besonderen Quantität des trocken abgesperrten Gases bestimmt und dann erst den nicht absorbirbaren Theil des Gases in die mit Wasserabsperrung versehenen Messgefässe übergeführt. Auch dieses Verfahren hat seine Nachtheile; denn erstens sind zwei gesonderte Bestimmungen bei jeder Analyse nothwendig und zweitens ist das trocken abgesperrte Gas zwar nicht mit Wasserdämpfen gesättigt, aber im allgemeinen auch nicht ganz trocken.

Diese Schwierigkeiten wurden erst durch die vom Verfasser eingeführte automatische Gasabmessung mit Wasser als Sperrmittel für leicht- und schwerlösliche Gase behoben, welche es ermöglicht, Wasser in

[1]) Dies gilt nur für Gasmessröhren und Gasmesspipetten. Für Gasometer jedoch, welche für die Aufnahme eines grösseren Gasvolumens bestimmt sind, wende ich selbst unter Umständen solche Sperrflüssigkeiten an. (Vgl. Fig. 3.)

der technischen Gasanalyse ganz allgemein zu verwenden, so dass das Quecksilber auf die exacteren Methoden beschränkt bleibt.

IV. Glashähne.

1. Der einfache Glashahn mit schiefer Bohrung: Bei längerem Gebrauch eines gewöhnlichen Glashahnes kann es vorkommen, dass sich kreisförmige Rillen im Hahngehäuse bilden. Wenn nun solche Rillen die beiden Oeffnungen des Hahnmantels verbinden, so ist der betreffende Hahn nicht



Fig. 63.

mehr gasdicht. Diese Rillenbildung kann aber dann keinen Schaden verursachen, wenn die beiden Oeffnungen im Hahngehäuse nicht diametral entgegengesetzt sind. Deshalb sind für gasometrische Apparate die in Fig. 63 abgebildeten Glashähne mit schiefer Bohrung des Hahnkückens sehr empfehlenswerth. Für solche Hähne, welche nicht Gase, sondern nur Flüssigkeiten abschliessen sollen, genügt auch eine gerade Bohrung.

2. Der Zweiweghahn nach Greiner und Friedrichs[1]) (Glashahn mit zwei parallelen schiefen Bohrungen): Derselbe besitzt ebenso wie der vorhergehende den Vortheil, dass er trotz der Rillenbildung gasdicht

[1]) Greiner und Friedrichs, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1887, 49.

bleiben kann. Das Hahnkücken besitzt zwei parallele schiefe Bohrungen, welchen drei Oeffnungen im Hahngehäuse entsprechen. Die in Stellung I und II veranschaulichten zwei

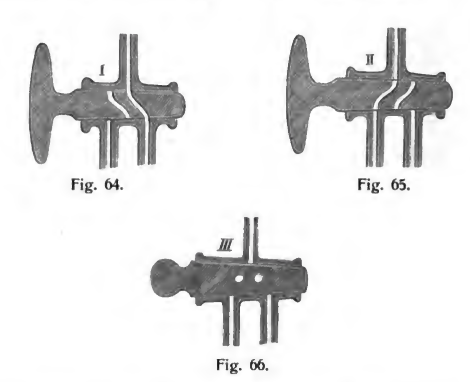


Fig. 64. Fig. 65.

Fig. 66.

verschiedenen Communicationen, welche der Hahn herstellen kann, werden durch eine Drehung um 180° bewirkt. Eine Drehung um 90° bewirkt vollständigen Abschluss. (Stellung III.)



Fig. 67.

3. Zweiweghahn mit einer schiefen Bohrung: Statt der zwei parallelen schiefen Bohrungen beim Zweiweghahne von Greiner und Friedrichs genügt auch eine einzige, wenn die eine Oeffnung des Hahngehäuses entsprechend weit ist. (Fig. 67.) Dieser Hahn ist ursprünglich als Metallhahn gedacht. Doch dürfte auch die Herstellung in Glas keine allzu grossen Schwierigkeiten bieten.

4. Zweiweghahn mit einfacher Winkelbohrung: Diesen in Fig. 68 und 69 abgebildeten Hahn halte ich ebenso

wie den entsprechenden Dreiweghahn (Fig. 74—76) und Vierweghahn (Fig. 70—73) für besonders geeignet für gasanalytische Apparate mit getrennter Mess- und Absorptionsvor-

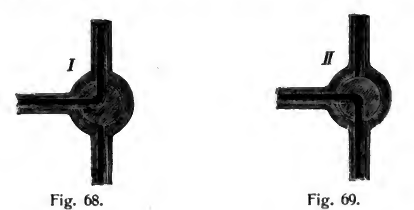


Fig. 68. Fig. 69.

richtung und ich habe ihn auch bei den meisten derartigen Apparaten angebracht.[1]) Verbindet man nämlich den horizon-

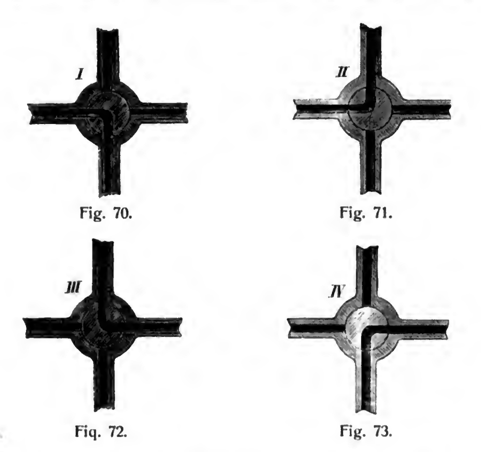


Fig. 70. Fig. 71.

Fiq. 72. Fig. 73.

talen Einsatz des Hahngehäuses in Stellung I mit einer Absorptionspipette, so kann die Absorptionsflüssigkeit leicht

[1]) Otto Bleier, Berl. Ber. XXX, 1210.

bis an das Hahnkücken herangebracht werden, indem die Luft aus der Capillare nach oben entweicht. Wenn man dann um 90° auf Stellung II dreht, kann man das Gas sofort ohne Einschluss einer Luftblase aus der Messröhre in die Absorptionspipette überführen. Das Gleiche gilt auch, wie leicht einzusehen, von allen anderen Zweiweghähnen und Dreiweghähnen, wenn auch nicht alle gleich praktisch sind. Dieser Hahn bietet den Vortheil, dass auf dem längeren Wege zwischen Stellung I und II ein Winkel von 270° zur Verfügung steht, innerhalb dessen vollständiger Abschluss herrscht.

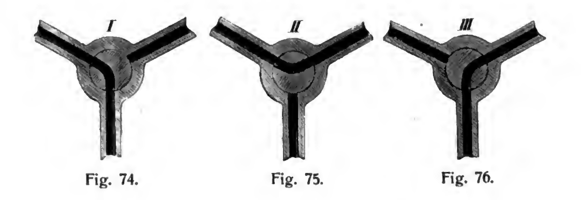


Fig. 74. Fig. 75. Fig. 76.

5. Vierweghahn mit einfacher Winkelbohrung: Fügt man zu den drei Oeffnungen im Hahngehäuse des soeben beschriebenen Zweiweghahnes noch eine vierte hinzu, so dass alle vier Oeffnungen in einer Ebene senkrecht auf einander stehen, so entsteht der in Fig. 70—73 abgebildete Vierweghahn, dessen vier Stellungen aus der Abbildung ersichtlich sind. Dieser Hahn muss sehr sorgfältig hergestellt sein und ist im allgemeinen nur als Capillarhahn zu verwenden, weil der zur Absperrung verfügbare Winkel sonst zu klein ist.

6. Dreiweghahn mit einfacher Winkelbohrung: Wenn die Rohransätze im Gehäuse des in Fig. 68 und 69 abgebildeten Zweiweghahnes um 120° von einander abstehen, dann entsteht der in Fig. 74—76 abgebildete Dreiweghahn. Die drei Communicationsstellungen desselben sind aus der Abbildung ersichtlich. Zwischen je zwei dieser Stellungen

kann der Hahn durch eine Drehung um 60° vollständig abgeschlossen werden.

7. Zweiweghahn mit einfacher Längsbohrung: Derselbe (Fig. 77 und 78) ist ein specieller Fall des weiter unten unter 12 beschriebenen Vielweghahnes mit einfacher Längs-

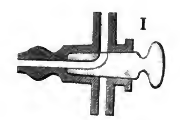


Fig. 77.

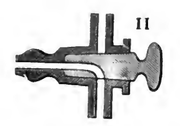


Fig. 78.

bohrung. Der Hahnschlüssel besitzt eine Bohrung, welche von der äusseren Begrenzung des Hahnschlüssels in dessen Längsrichtung fortlaufende Curve bildet. Dort, wo das Kücken in seiner Längsrichtung endigt, schliesst sich der Hahnmantel über demselben zusammen und bildet einen Fortsatz, auf welchen ein Schlauch angesetzt wird. Dieser Fortsatz kann durch eine Drehung um 180° mit jedem der beiden gegenüberstehenden Rohransätze im Hahnmantel verbunden werden. (Stellung I und II.) Eine Drehung um 90° bewirkt vollständigen Abschluss des Hahnes. Dieser Hahn kann den in Fig. 68 und 69 dargestellten unter allen Umständen vertreten.

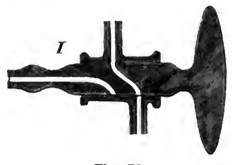


Fig. 79.

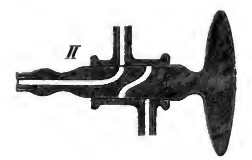


Fig. 80.

8. Zweiweghahn mit einer Längs- und einer Querbohrung: Das Hahnkücken desselben (Fig. 79

und 80) besitzt eine schiefe Querbohrung, durch welche zwei im Hahngehäuse angebrachte Rohransätze mit einander verbunden werden können (Stellung I) und eine winkelige Längsbohrung, durch welche bei einer Drehung um 180° aus Stellung I der eine dieser beiden Rohransätze mit der Verlängerung der Axe des Hahnes in Verbindung gebracht werden. (Stellung II.) Bei einer Drehung um 90° findet vollständiger Abschluss aller Communicationen statt.

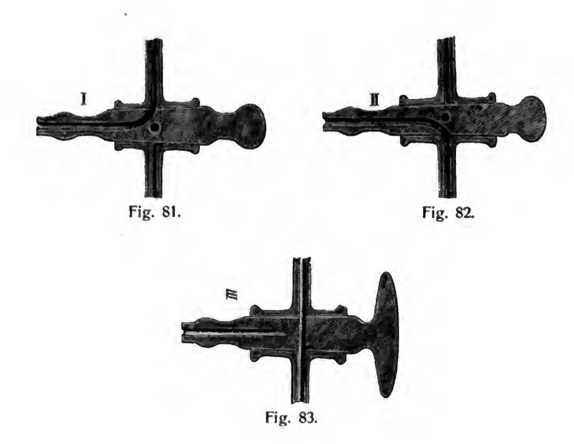


Fig. 81. Fig. 82.

Fig. 83.

9. Cl. Winkler's Dreiweghahn (Fig. 81—83): Derselbe, oft fälschlich Geissler'scher Dreiweghahn genannt,[1]) besitzt zwei Durchbohrungen, eine Längsbohrung wie Fig. 77 und 78 und eine gewöhnliche gerade Querbohrung. Das Hahnkücken endigt in einem Rohransatz, auf welchen ein Schlauch angesteckt wird. Seine drei Stellungen sind aus der Abbildung ersichtlich.

[1]) Vgl. Cl. Winkler, Lehrb. d. techn. Gasanalyse, S. 35.

10. Dreiweghahn nach H. Wolpert[1]): H. Wolpert hat den Winkler'schen Dreiweghahn derart abgeändert, dass man den Schlauch an die Verlängerung des Hahngehäuses ansetzen kann, und nicht an den Hahnschlüssel selbst, gerade so wie bei Fig. 77 und 78.

11. Eine andere Art von Dreiweghähnen ist in Fig. 84—87 abgebildet. Stellung I, II und III veranschaulicht

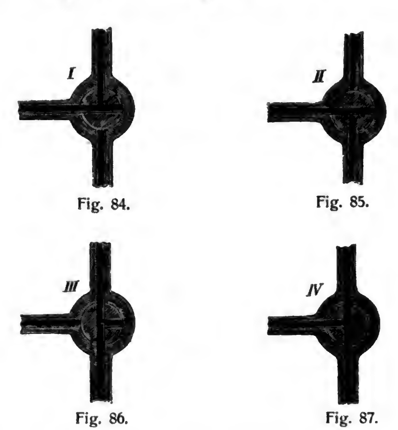


Fig. 84. Fig. 85.
Fig. 86. Fig. 87.

die drei verschiedenen Communicationen, während in Stellung IV alle drei Communicationen zu gleicher Zeit hergestellt sind. Jede dieser vier Stellungen kann durch eine Drehung um 90°, resp. um 180° aus einer anderen erhalten werden. Die dazwischen liegenden Stellungen, welche durch Drehung um 45° erhalten werden, bewirken Abschluss des Hahnes.

12. Vielweghahn mit einfacher Längsbohrung[2]) (Fig. 88—93): Das Hahnkücken des Glashahnes besitzt

[1]) H. Wolpert, Zeitschr. f. analyt. Chemie 34, 161.
[2]) O. Bleier, Berl. Ber. XXX, 697.

entweder eine einfache Bohrung (Fig. 88) ähnlich wie in Fig. 77, welcher im Hahngehäuse eine Anzahl von engen Rohren, die kreisförmig in einer Ebene angeordnet sind, entsprechen

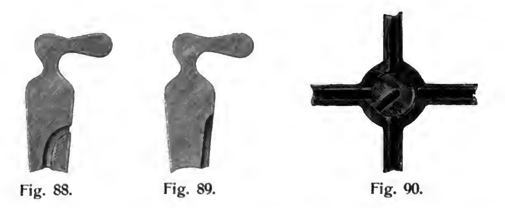


Fig. 88. Fig. 89. Fig. 90.

(Fig. 90—93) oder einen seitlichen Canal wie ein Tropfglaspfropfen. (Fig. 89.) In letzterem Falle brauchen die Capillarröhren nicht in einer Ebene angeordnet zu sein, was besonders dann von Vortheil ist, wenn die Anzahl der an

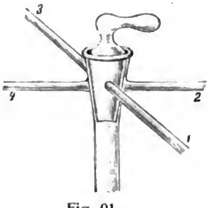


Fig. 91.

das Hahngehäuse angesetzten Capillaren grösser ist als vier. Dieselben sind nämlich nicht an eine bestimmte Anzahl gebunden. So z. B. enthält der in Fig. 93 im Querschnitt abgebildete Hahn sechs Oeffnungen im Hahngehäuse, und kann demnach auch sechs verschiedene Communicationen herstellen (Sechsweghahn). Nur ist es bei einer so grossen Anzahl von Oeffnungen im Hahnmantel schwierig, die Stellung zu finden, durch welche ein vollständiger Abschluss

hergestellt wird, wie bei Fig. 90. Deshalb ist es vortheilhaft, wenigstens jeden zweiten Rohransatz durch einen besonderen Glashahn oder Quetschhahn verschliessen zu können, wie dies in Fig. 93 dargestellt ist.

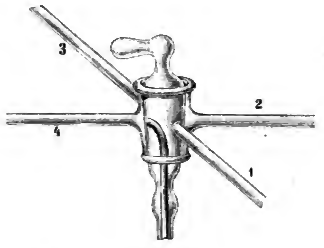
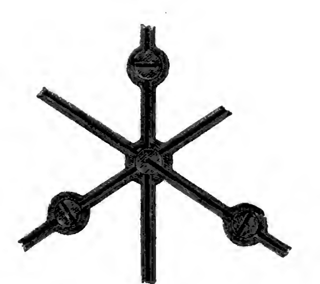


Fig. 92.


Fig. 93.

13. Während durch den einfachen Vielweghahn nur eine Röhre mit beliebig viel anderen verbunden werden kann, ermöglicht die Combination zweier solcher Hähne, eine beliebige Anzahl von Röhren mit einer beliebigen Anzahl anderer Röhren in Verbindung zu setzen.

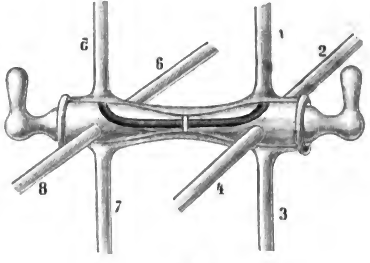


Fig. 94.

Fig. 94 besteht z. B. aus der Vereinigung zweier solcher Vierweghähne und gestattet im Ganzen 16 verschiedene Verbindungen, nämlich 1—5, 1—6, 1—7, 1—8; 2—5, 2—6, 2—7, 2—8; 3—5, 3—6, 3—7, 3—8; 4—5, 4—6, 4—7 und 4—8. In ähnlicher Weise lassen sich durch die Combination zweier Sechsweghähne 36 verschiedene Communicationen herstellen.

II. THEIL.

Die Gasanalyse.

EINLEITUNG.

A. Geschichtliches.

Der grosse Reformator der Chemie Rob. Boyle (1626 bis 1691) ist auch als der Begründer der volumetrischen Gasanalyse zu betrachten. Denn das nach ihm benannte Gesetz (1660), dass das Volumen eines Gases dem darauf lastenden Drucke umgekehrt proportional ist, ermöglichte bereits die Ausführung quantitativer Gasanalysen in einem Raum, dessen Temperatur nicht allzu sehr schwankt. Ihm blieb es auch vorbehalten, die Rolle, welche die Luft in der Natur spielt, wenigstens theilweise zu erklären, indem er durch seine Versuche über das Verhalten eines abgesperrten Luftvolumens zu gewissen Metallen, welche darin erhitzt wurden, sowie zu einem darin brennenden Körper zu der Annahme gedrängt wurde, dass ein Theil der Luft zum Athmen und Verbrennen sowie zum Verkalken der Metalle verwendet wird. Diesen Luftbestandtheil nannte sein jung verstorbener Schüler John Mayow (1645–1679), ein praktischer Arzt, spiritus ignoaëreus, und er wies nach, dass derselbe beim Athmen dazu dient, venöses Blut in arterielles zu verwandeln. Beide waren aber nicht im

Stande gewesen, diesen Luftbestandtheil zu isoliren. Dies gelang erst 100 Jahre später dem schwedischen Apotheker Karl Wilh. Scheele (1742–1786) im Jahre 1771 und dem englischen Theologen, Sprachlehrer und Naturforscher Joseph Priestley (1733–1804) ungefähr im Jahre 1772 (?).

Ein neuer Wissenszweig entstand nun: Die Eudiometrie oder Bestimmung der Luftgüte, welche nach der damals herrschenden Ansicht durch den Sauerstoffgehalt der Luft bedingt wurde. Priestley, der die Verwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit für Gase einführte, bestimmte denselben zu 18–27°/v, aber schon Lord Cavendish (1731–1810) fand bei seinem mit bewunderungswürdiger Genauigkeit ausgeführten Versuchen nach der Volta'schen Explosionsmethode 1783, dass die Luft ein constantes Gemenge aus 20·85°/v Sauerstoff und 79·15°/v dephlogistisirter Luft sei, Zahlen, welche von den neueren Untersuchungen nur wenig abweichen. Ueberhaupt hat Cavendisch die eudiometrische Methode bereits mit einer Meisterschaft gehandhabt, welche selbst von Bunsen mit allen modernen Hilfsmitteln nur wenig übertroffen werden konnte. Grosse Sensation erregte es, als Prof. Ramsay vor drei Jahren in den Schriften von Cavendish eine längst vergessene, vielleicht niemals beachtete Stelle fand, aus der hervorgeht, dass Cavendish bereits vor 100 Jahren den Gehalt der Luft an Argon, welches er denjenigen Theil der dephlogistisirten Luft nannte, welcher nicht Stickstoff sei, zu höchstens 0·8°/v bestimmt hat, eine Zahl, welche mit den neuesten Untersuchungen von Ramsay und Rayley gut übereinstimmt. Mit Hilfe der eudiometrischen Methode hat Cavendish auch die Constitution des Wassers aufgeklärt, indem er die Synthese desselben aus Wasserstoff und Sauerstoff ausführte, eine wissenschaftliche That, die neben der Entdeckung des Sauerstoffes und neben den classischen quantitativen Untersuchungen von Jos. Black (1628–1699) über die Fixirung der von ihm entdeckten Kohlensäure durch kau-

stische Alkalien den wichtigsten Baustein zur Begründung der antiphlogistischen Theorie geliefert hat.

Im Jahre 1802 fand das Boyle'sche Gesetz eine Ergänzung durch das Gay-Lussac'sche Gesetz, wonach sich Gase bei einer Temperaturerhöhung von 1° C um $\frac{1}{273}$ ihres Volumens ausdehnen. Hiermit war die Möglichkeit für die Entwicklung der volumetrischen Gasanalyse gegeben. Nichtsdestoweniger liess dieselbe noch längere Zeit auf sich warten. Denn gerade damals begann man mit Vernachlässigung aller anderen Methoden sich immer ausschliesslicher der Gewichtsanalyse zu bedienen. Auch die Gase sollten diesem Verfahren unterworfen werden, so wenig dasselbe auch ihrer Natur entspricht. Die Schwierigkeiten, die sich ganz naturgemäss daraus ergaben, machten die Gasanalyse bald zu einem gefürchteten Capitel der analytischen Chemie, an das sich nicht leicht jemand heranwagte.

Erst die grundlegenden Arbeiten von Rob. Bunsen (geb. 1811) haben die Gasanalyse den Chemikern wieder näher gebracht. Bunsen hat nicht nur die eudiometrische Explosionsmethode wieder aufgegriffen und zu einer solchen Vollendung gebracht, dass dieselbe jetzt zu den exactesten analytischen Methoden zählt, sondern auch andere Methoden zur quantitativen Gasanalyse herbeigezogen, vor allem die volumetrische Absorptionsmethode, dann die Bestimmung des specifischen Gewichtes, die Ausflussgeschwindigkeit der Gase, die Diffusionsgeschwindigkeit und die Verbrennungswärme. Dabei sind seine Apparate und Methoden von einer so klaren Einfachheit, dass eine weitere Entwicklung der Gasometrie nur in den von Bunsen eingeschlagenen Bahnen möglich schien.

Da trat ein neuer Factor auf den Plan, der ganz andere Anforderungen stellte: Die Industrie. Während es bei der wissenschaftlichen Gasanalyse nur auf die Erzielung genauer Resultate ankam und die darauf ver-

wendete Zeit und Mühe kaum in Betracht gezogen wurde, galt es bei der industriellen Gasanalyse vor allem, möglichst rasch zu einem brauchbaren Resultat zu gelangen, selbst auf Kosten der Genauigkeit. Die Durchführung der Analysen sollte keinen wissenschaftlich durchgebildeten Chemiker beanspruchen, sondern von dem die Processe leitenden Beamten besorgt werden können. Die Resultate sollten sich direct ablesen lassen und keine weiteren Rechnungen beanspruchen – alles Forderungen, denen Bunsen's gasometrische Methoden nicht entsprachen.

Um denselben gerecht zu werden, musste erst ein neuer Zweig der Gasometrie entstehen: Die technische Gasanalyse. Mit Recht wendete sich die technische Gasanalyse vor allem der volumetrischen Absorptionsbestimmung zu und verwendete dabei ausschliesslich flüssige Absorptionsmittel. Denn die von Bunsen angegebenen Absorptionen mittelst fester Absorptionsmittel von geringer Oberfläche, so die Absorption der Kohlensäure mittelst einer Kalikugel, die der Kohlenwasserstoffe mittelst einer mit Schwefelsäureanhydrid befeuchteten Coakskugel erfordern zu viel Zeit, um in der Technik Anwendung finden zu können.

Ferner fand man, dass die Anwendung von Quecksilber, dessen Verwendung als Sperrflüssigkeit in der wissenschaftlichen Gasanalyse unvermeidlich gewesen war, in der technischen Gasanalyse unzweckmässig sei und ersetzte dasselbe durch gewöhnliches Wasser. Dass dadurch die Genauigkeit aller Messungen etwas beeinträchtigt wurde, hatte wenig zu bedeuten. Ein grosser Uebelstand war es hingegen, dass bei der Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit alle leicht löslichen Gase von der absorptiometrischen Bestimmung ausgeschlossen schienen. Erst in jüngster Zeit hat Verfasser[1]) gezeigt, dass durch die automatische Gasabmessung auch leicht lösliche Gas-

[1]) O. Bleier, Berl. Ber. XXVIII, 2423; XXIX, 260.

gemenge über Wasser abgemessen und gasvolumetrisch bestimmt werden können.

Der älteste, für die industrielle Gasanalyse brauchbare Apparat ist die Stammer'sche Röhre,[1]) eine einfache Glashahnbürette, welche mit ihrem offenen Ende in die Absorptionsflüssigkeit eingetaucht wird, so dass sich der Glashahn oben befindet. Dieselbe ist das älteste und zugleich das einfachste Beispiel einer Gasbürette mit vereinigter Mess- und Absorptionsvorrichtung. Einen bedeutenden Fortschritt zeigt schon Clem. Winkler's[2]) Gasbürette, ein Apparat, der bald in vielen technischen Etablissements Eingang gefunden und seitdem seinen Platz mit der Hartnäckigkeit des einmal eingeführten bis zur Stunde vielfach behauptet hat.

Eine Gasbürette anderer Construction ist die von F. M. Raoult[3]) angegebene. Aus derselben sind die Gasbüretten von H. Bunte und Bunte-Bleier (vgl. Fig. 95—98) entstanden, die in Folge ihrer einfachen Construction und ihres niedrigen Preises sich wohl noch lange in der Praxis erhalten werden, obwohl Clem. Winkler[4]) alle Apparate mit vereinigter Mess- und Absorptionsvorrichtung für veraltet erklärt hat und denselben nur noch einen historischen Werth zuspricht.

Im allgemeinen sind freilich die Apparate mit getrennter Mess- und Absorptionsvorrichtung vorzuziehen, weil dieselben nicht nach jeder Bestimmung von dem Absorptionsmittel gereinigt werden müssen. Der erste Apparat dieser Art ist von C. Scheibler[5]) im Jahre 1848 construirt worden. Derselbe fand ebenso wie der Max Liebig'sche

[1]) C. Stammer, Dingl. polyt. I. 102, 368.

[2]) Cl. Winkler, Anl. z. Unters. d. Industriegase, S. 132 ff.; Journ. f. prakt. Chemie, N. F., 6, 203.

[3]) F. M. Raoult compt. rend. 1876, 844; Cl. Winkler: Anl. z. Unters. der Industriegase, S. 142.

[4]) Cl. Winkler: Lehrbuch d. techn. Gasanalyse, 2. Aufl. S. 79.

[5]) C. Scheibler: Dingl. polyt. Journal 183, 306; Cl. Winkler: Anl. z. Unters. d. Industriegase, S. 149.

Apparat[1]) vielfach Verwendung. Fast zu gleicher Zeit wurde ein anderer Apparat construirt, den wir als den eigentlichen Stammvater aller modernen gasometrischen Apparate mit getrennter Mess- und Absorptionsvorrichtung bezeichnen können, weil in ihm zum ersten Male die Idee zum klaren Ausdruck kommt, das zu untersuchende Gas durch Heben eines Niveaugefässes aus der Messröhre in das Absorptionsgefäss hinüber zu treiben, und dann zum Zweck der Abmessung durch Senken des Niveaugefässes wieder in die erstere zurückzuführen: Der Apparat von Schlösing und Rolland.[2]) Derselbe hat zunächst keine weitere Verbreitung gefunden. Als er in technischen Kreisen bekannter wurde, war es schon zu spät; er war bereits überholt. M. H. Orsat[3]) hatte den glücklichen Gedanken gehabt, statt eines einzigen Absorptionsgefässes deren mehrere anzubringen, und so einen Gasbestandtheil nach dem anderen zur Absorption zu bringen.

Dieser im Jahre 1873 construirte Apparat fand eine so begeisterte Aufnahme, dass wir ihn bereits nach Ablauf eines Jahres in mehr als 50 industriellen Etablissements eingeführt finden, und dass die Literatur der nächsten Jahre unzählige Verbesserungsvorschläge bringt, die schliesslich zur Construction von Universalapparaten für die technischen Gasanalyse führten.

In anderer Weise als Orsat hat W. Hempel[4]) die Idee des Apparates von Schlösing und Rolland aufgenommen, indem er bei seinen Gasbüretten die Verbindung

---

[1]) Max Liebig: Dingl. polyt. Journal 207, 37; Cl. Winkler: Anl. z. Unters. d. Industriegase, S. 153.

[2]) Schlösing und Rolland: Ann. d. Chémie et Physique, 4. série, t. 14, 1868; Cl. Winkler: Anl. z. Unters. d. Industriegase, S. 157.

[3]) M. H. Orsat: Chemic. News, 1874, XXIX, Nr. 751, 176. Ich kann die Auffassung von Cl. Winkler nicht theilen, dass Orsat's Apparat blos eine Verbesserung des Apparates von Schlösing und Rolland ist; denn der glänzende Gedanke, statt eines einzigen Absorptionsgefässes deren mehrere anzuwenden, war damals durchaus nicht so naheliegend, als es jetzt scheinen mag.

[4]) W. Hempel: Ueber technische Gasanalyse, Habilitationsschrift, Dresden, 1877.

der Messröhre mit den Gaspipetten, welche bei Orsat's Apparat eine beständige ist, nur temporär mit Hilfe einer capillaren Verbindungsröhre herstellt.

Ein Mittelding zwischen der Hempel'schen Gasbürette und Orsat's Apparat bilden die vom Verfasser[1]) construirten Universalapparate für die technische Gasanalyse, bei denen die Messröhre nur mit den am häufigsten verwendeten Gaspipetten ständig verbunden ist, während die Verbindung mit anderen Gaspipetten und Absorptionsvorrichtungen nur im Bedarfsfalle (temporär) hergestellt wird.

Auf diese Weise wurde die Gasvolumetrie zu einer Methode ausgebildet, welche selbst von Nichtchemikern leichter gehandhabt werden kann als irgend eine andere chemisch-analytische Methode.

Trotz aller Bemühungen ist es jedoch bisher nicht gelungen, für alle Gase geeignete Absorptionsmittel zu finden. Man konnte daher mit der Absorptiometrie nicht ausreichen und war genöthigt, auf die Verbrennungsmethoden zurückzugreifen. Aber auch hierin ging die technische Gasanalyse ihre eigenen Wege; und obwohl es W. Hempel[2]) gelungen ist, die von Bunsen ausgearbeitete Verpuffungsmethode mit Hilfe seiner Explosionspipette in einer für die industrielle Gasanalyse leicht ausführbaren Form zur Anwendung zu bringen, so wird dieselbe doch mit der Zeit anderen Verbrennungsmethoden weichen müssen, die ursprünglich eigens zum Zweck der technischen Gasanalyse erdacht sind und hauptsächlich auf der Contactwirkung erwärmter Metalle beruhen. Den ersten gelungenen Versuch, die Gasverbrennung ohne Verpuffung auszuführen, machte Orsat,[3]) indem er bei seinem Apparate zur industriellen Gasverbrennungsanalyse die brennbaren Gase

---

[1]) O. Bleier: Berl. Ber. XXIX, (1896) 1761; XXX, (1897) 697.

[2]) W. Hempel: Gasanalytische Methoden, Braunschweig 1890, S. 60.

[3]) Orsat, citirt in Cl. Winkler's Anl. z. Unters. der Industriegase, S. 198.

durch eine Platinröhre durchleitet, die durch einen Gasbrenner zum Glühen gebracht werden kann. Diesen Gedanken hat später H. Drehschmidt [1]) in glücklicher Weise verwerthet.

Einen wichtigen Fortschritt in dieser Beziehung bedeutet die sogenannte fractionirte Verbrennung, d. i. die quantitative Trennung einzelner Gasbestandtheile durch verschiedene Methoden der langsamen Verbrennung. Die brauchbarste Methode dieser Art wurde von Cl. Winkler[2]) ausgearbeitet. Diese explosionslosen Verbrennungen scheinen geeignet, auch in der exacten Gasanalyse die Verpuffungsmethode zu verdrängen.

So hat die technische Gasanalyse bald Gelegenheit gefunden, der wissenschaftlichen Gasanalyse mehr zurückzuerstatten, als sie von ihr empfangen hatte. Während aber die wissenschaftliche Gasanalyse aus der Bequemlichkeit der Methoden der technischen Gasanalyse Nutzen zog, machte sich andererseits in der industriellen Gasanalyse ein Bedürfnis nach immer exacteren Untersuchungsmethoden geltend. So sind schliesslich beide zu einer einzigen Wissenschaft verschmolzen. Einen Unterschied zwischen der technischen und wissenschaftlichen Gasanalyse gibt es heutzutage thatsächlich nicht mehr. Höchstens könnte man vielleicht noch die Gasmessung durch Vergleich mit dem Atmosphärendruck als ein charakteristisches Merkmal der technischen Gasanalyse bezeichnen.

Dies führt mich zur Besprechung der Methoden der Gasmessung, die bei Gasanalysen Verwendung finden. Dieselben waren zwei Jahrhunderte hindurch nahezu unverändert geblieben. Noch in den »gasometrischen Methoden« von Bunsen (Braunschweig, 1877, 2. Aufl.) finden wir im Principe dieselbe Methode wieder, welche bereits Black, Cavendish und Priestley bei ihren »pneumatischen Untersuchungen« verwendet haben, wenngleich dieselben erst

[1]) H. Drehschmidt: Berl. Ber. XXI, 3245.

[2]) Cl. Winkler: Anl. z. Unters. d. Industriegase, 2. Abth. S. 257.

von Bunsen zu ihrer höchsten Vollkommenheit ausgebildet werden. Wie gross aber die Umwälzungen sind, welche die letzten 20 Jahre auf diesem Gebiete gebracht haben, lehrt schon ein flüchtiger Vergleich des berühmten Buches Bunsen's mit dem I. Theil dieser Broschüre.

Diese Fortschritte gehen Hand in Hand mit der Entwicklung der Glasindustrie und Glasbläserei; denn während noch Bunsen bei der Construction seiner Apparate auf die Vermeidung aller Schliffe und Glashähne bedacht sein musste, braucht man sich heutzutage in dieser Beziehung kaum mehr einen Zwang anzuthun, und wenn W. Hempel bei seinen Apparaten zur exacten Gasanalyse dies noch immer thut auf Kosten der Bequemlichkeit der Handhabung und der Einfachheit der Apparate, so ist das wohl ein Anachronismus.

B. Allgemeines.

Unter dem Namen »Gasanalyse« ist nur die Analyse von Gasgemengen zu verstehen, während die Analyse fester oder flüssiger Körper auf gasvolumetrischem Wege als gravimetrische oder gasometrische Bestimmung, Gasgravimetrie etc. bezeichnet wird (z. B. »die gasometrische Bestimmung von Harnstoff«).

Die Resultate von Gasanalysen werden aus praktischen Gründen nicht in Gewichtsprocenten sondern in Volumprocenten ausgedrückt, selbst dann, wenn die einzelnen Gasbestandtheile durch Wägung oder Titration ermittelt worden sind. In letzterem Falle berechnet man das entsprechende Volumen hinterher aus dem gefundenen Gewicht. Das zwischen den beiden Grössen obwaltende Verhältnis ergibt sich aus dem specifischen Gewicht des zur Bestimmung gelangten Gases.

Die Bestimmung der einzelnen Gasbestandtheile kann in dreierlei Weise erfolgen:

1. Durch Messung,

2. durch directe oder indirecte Gewichtsbestimmung,

3. durch Titration.

1. Die Gasanalyse durch Messen wird dort, wo sie möglich ist, immer angewendet. Es ist die Gasanalyse im engeren Sinne, welche man auch volumetrische Gasanalyse oder Gasvolumetrie nennt. Da es sich hier nur um die Volumsverhältnisse handelt, so kommen bei der volumetrischen Gasanalyse immer die Methoden der relativen Gasmessung zur Anwendung. Das Verfahren, welches man bei der Gasanalyse einschlägt, besteht darin, dass man einen Gasbestandtheil nach dem anderen in Verbindungen von anderem Aggregatzustand überführt. Die dadurch eintretende Volumsverminderung ergibt jedesmal das Volumen des betreffenden Gasbestandtheiles. Dies lässt sich erreichen:

a) Durch directe Absorption (Absorptiometrie, absorptiometrische Gasanalyse oder gasvolumetrische Absorptionsanalyse.)

b) Durch Verbrennung (Eudiometrie im engeren Sinne): Bunsen hat die Verbrennung mit Vorliebe explosionsartig ausgeführt, wenn nöthig mit Zusatz von Knallgas (Volta'sche Explosionsmethode). Jetzt zieht man die ruhige Verbrennung vor und sucht Verpuffungen nach Möglichkeit zn vermeiden. Gasverbrennungen erfolgen zumeist ausserhalb der Messgefässe.

c) Die zum Schlusse verbleibenden Gasbestandtheile werden als Restgase in Rechnung gestellt. Als solche Restgase treten im allgemeinen Stickstoff und Argon auf. Doch wird bei wissenschaftlichen Gasanalysen bisweilen auch der Stickstoff durch Verbrennung oder Absorption bestimmt, so dass nur Argon als Restgas verbleibt.

2. Die gewichtsanalytische Bestimmung von Gasen wird möglichst selten ausgeführt. Sie pflegt dann einzutreten, wenn es sich darum handelt, einen in minimaler

Menge vorhandenen Gasbestandtheil zu bestimmen, und wird in der Weise ausgeführt, dass man das zu untersuchende Gasgemenge mit oder ohne Erwärmung durch eine Absorptionsröhre durchleitet, aus deren Gewichtsänderung die Menge eines Gasbestandtheilies festgestellt wird. Gewöhnlich werden mehrere solcher Absorptionsgefässe hinter einander angebracht, um mehrere Gasbestandtheile zu gleicher Zeit bestimmen zu können. Die erhaltenen Resultate werden dann im Volumprocente umgerechnet.

3. Auch die Gastitrirung entspricht nicht eigentlich dem Charakter der Gasometrie und soll nur dann angewendet werden, wenn eine gasvolumetrische Bestimmung nicht möglich ist. Sie besteht darin, dass man einen löslichen Gasbestandtheil von einem chemisch wirksamen Lösungsmittel von bekanntem Winkungswerthe absorbiren lässt. Oft werden auch zwei leicht lösliche Gasbestandtheile zu gleicher Zeit absorptiometrisch bestimmt und aus der Lösung der beiden Gase der eine Bestandtheil durch Titration, der zweite aus der Differenz gefunden.

Zur Umgehung aufhältlicher Rechnungen empfiehlt es sich, den Wirkungswerth der Titrirflüssigkeiten in Beziehung zu dem Volumsgewicht des absorbirbaren Gases zu bringen.

ERSTER ABSCHNITT.

Die volumetrische Gasanalyse oder Gasanalyse im engeren Sinne.

(Anwendung der Methoden der relativen Gasmessung.)

I. Die Absorptionsanalyse, absorptiometrische Analyse oder Absorptiometrie.

Absorptionsmittel für Gase.

Es gibt feste und flüssige Absorptionsmittel.

Flüssige Absorptionsmittel bieten den Vortheil, dass sie den Gasen, wenn man dieselben mit ihnen umschüttelt, stets eine neue Oberfläche bieten.

Feste Absorptionsmittel verwendet man am liebsten in Verbindung mit solchen Flüssigkeiten, durch deren Berührung ihre Oberfläche immer erneuert wird, z. B. Phosphor in Verbindung mit Wasser.

Die wichtigsten Absorptionsmittel für Gase sind folgende:

1. Für Kohlensäure und andere sauere Gase wie SO_2, H_2S, ClH, Cl etc. eine Auflösung von Aetzkali (200 bis 300 g auf 1 Liter Wasser). Absorptionsfähigkeit: 40 cm^3 CO_2. Natronlauge wirkt in gleicher Weise, ist aber weniger empfehlenswerth, weil sie Glas stark angreift.

2. Für Sauerstoff:

a) Eine stark alkalische Lösung von Pyrogallussäure. 5 g Pyrogallussäure, gelöst in 15 cm³ Wasser werden gemischt mit 120 g Aetzkali, gelöst in 80 cm³ Wasser. (Hempel) Absorptionsfähigkeit: 1 cm³ der Lösung soll nur für 2 cm³ Sauerstoff gebraucht werden: Die Absorptionen sollen nicht bei niedrigerer Temperatur als 14° C vorgenommen werden.

b) Phosphor in Stangen, welche von Wasser benetzt werden[1]), ein ausgezeichnetes Absorptionsmittel, dessen Anwendung leider eine beschränkte ist; denn der Partialdruck des Sauerstoffs darf nicht grösser sein als eine halbe Atmosphäre, die Temperatur nicht niedriger als 12 bis 15° C; die Gegenwart vieler Gase, besonders Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Brom, Jod, Chlor, Stickoxydul und kohlenstoffhältige Gase, hebt die Wirkung des Phosphors auf Sauerstoff auf.

c) Ein Kupferdrahtnetz, welches von einer Lösung von Ammoniak und Ammoniumcarbonat benetzt wird.

d) Chromchlorür. Ein Ueberschuss von Chromacetat wird unter Luftabschluss mit Salzsäure zersetzt.

e) Alkalische Eisenoxydullösungen.[2])

f) Metallisches Kupfer in der Glühhitze.

3. Für Kohlenoxyd:

a) Salzsaures Kupferchlorür, am besten in ständiger Berührung mit metallischem Kupfer.

b) Ammoniakalisches Kupferchlorür, ebenfalls in Berührung mit metallischem Kupfer; wird gegenwärtig vorgezogen. Bereitungsweise: 250 g Salmiak in 750 cm³ Wasser, dazu 200 g Kupferchlorür; diese Flüssigkeit dient zum Aufbewahren am besten in Berührung mit metallischem Kupfer. Um sie gebrauchsfertig zu machen, setzt man ein Drittel ihres Volumen Salmiakgeist vom specifischen Gewicht 0·9 zu.

---

[1]) O. Lindemann, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1879, 158.

[2]) L. L. de Koninck, Zeitschr. f. angew. Chemie; 1890, 727.

Absorptionsfähigkeit: 1 cm^3 absorbirt 12 cm^3 Kohlenoxyd. Diese Absorptionsfähigkeit soll aber nicht ausgenützt werden, wenn man genaue Resultate erzielen will.[1])

4. Für schwere Kohlenwasserstoffe im allgemeinen: Rauchende Schwefelsäure son solcher Concentration, dass sie bei 0° Krystalle von Pyroschwefelsäure ausscheidet. Wirkungswerth sehr bedeutend.

Für Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe: rauchende Salpetersäure.

Für Aethylen und dessen Homologe: Bromwasser.

5. Für Wasserstoff: Occlusion durch Palladiumschwamm bei einer Temperatur von 90—100° C (Hempel); Palladiumasbest in der Wärme (Winkler). Ferner Natriumamalgam. Gewöhnlich wird Wasserstoff jedoch auf dem Wege der Verbrennung und nicht absorptiometrisch bestimmt.

6. Für Schwefelwasserstoff alkalische Lösungen Wasser, Alkohol (bei niedriger Temperatur), Lösung von Jod in Jodkalium etc.

7. Für Wasserdampf.

a) Concentrirte Schwefelsäure,

b) Phosphorpentoxyd,

c) Chlorcalcium.

Eine genauere Beschreibung der Bereitung solcher Absorptionsmittel für Gase findet sich bei W. Hempel, gasanalytische Methoden, Seite 110—200 und bei Cl. Winkler Lehrbuch der technischen Gasanalyse. Seite 68—79.

Ausführung absorptiometrischer Gasanalysen.

Die absorptiometrische Gasanalyse kann auf zweierlei Weise ausgeführt werden, indem man entweder das Absorptionsmittel in das Innere des Gasmessgefässes selbst hineinbringt (Apparate- mit vereinigter Mess- und Absorptions-

[1]) A. Tamm; v. Jüptner's Handb. f. Eisenhüttentechniker, 244, 265. H. Drehschmidt, Berl. Ber. XX, 2752; XXI, 2158.

vorrichtung), oder indem man die Gase zum Zwecke der Absorption aus dem Messgefäss in ein von diesen getrenntes besonderes Absorptionsgefäss überführt und sie zum Zwecke der Messung wieder in das Messgefäss zurückführt. (Apparate mit getrennter Mess- und Absorptionsvorrichtung.)

A. Absorptionsanalyse unter Anwendung von Apparaten mit vereinigter Mess- und Absorptionsvorrichtung.

Diese Methode ist bei weitem die ältere. Bunsen wendet sie ganz ausschliesslich an u. zw. noch zu einer Zeit, wo man schon längst Apparate mit getrennter Mess- und Absorptionsvorrichtung kannte. Cl. Winkler[1]) hingegen hält diese Methode für gänzlich veraltet und spricht ihr nur noch einen historischen Werth zu. Nichtsdestoweniger glaube ich, dass wenigstens eine der weiter unten zu beschreibenden Gasbüretten sich noch längere Zeit im Gebrauche erhalten wird. Denn es lässt sich freilich nicht leugnen, dass in einem wohl eingerichteten gasanalytischen Laboratorium Apparate mit getrennter Mess- und Absorptionsvorrichtung wenigstens für complicirtere Gasanalysen ein bedeutend bequemeres und exacteres Arbeiten ermöglichen. Andererseits aber kommt man auch bei Beschäftigung mit irgend einem anderen Zweige der theoretischen oder angewandten Chemie häufig in die Lage, vereinzelte Gasanalysen ausführen zu müssen und kann sich zu diesem Zwecke nicht immer die kostspieligen und platzraubenden Gaspipetten anschaffen (welche übrigens bei der Ausführung vereinzelter Gasanalysen gar keine besonderen Vortheile bieten), während der Besitz einer einfachen Gasbürette genügt, um verhältnismässig genaue Analysen ausführen zu können.

Die oben erwähnte Ansicht von Cl. Winkler ist daher nur für die Einrichtung von Laboratorien giltig,

[1]) Cl. Winkler, Lehrb. d. techn. Gasanalyse, Freiberg 1892, S. 79.

in denen die Gasanalyse eine hervorragende Rolle spielt. Aber auch in diesem Falle ist die Gasbürette nach Bunte-Bleier in den meisten Fällen den Apparaten mit getrennter Mess- und Absorptionvorrichtung gleichberechtigt, wenn es sich nicht um sehr exacte Gasanalysen handelt. Einen entschiedenen Vortheil bietet die Anwendung von gesonderten Absorptionsvorrichtungen nur dann, wenn man eine grosse Anzahl von gleichartigen Analysen hinter einander auszuführen hat, z. B. lauter Leuchtgasanalysen oder lauter Analysen von Feuerungsgasen u. s. w. was freilich in der Technik häufig genug vorkommt.

Die zwei Vorwürfe, die man den Apparaten mit vereinigter Mess- und Absorptionsvorrichtung zu machen pflegt, bestehen in dem grösseren Verbrauch von Reagentien und in der Nothwendigkeit, die Messröhre nach jeder Absorption zu reinigen. Der erste Vorwurf ist kein schwerwiegender, und was das Reinigen betrifft, so werden an dasselbe im allgemeinen keine grossen Ansprüche gestellt und wie einfach dasselbe auszuführen ist, geht aus der folgenden Beschreibung hervor.

Gasbürette nach Bunte-Bleier (mit automatischer Gasabmessung für leicht- und schwerlösliche Gase).

Beschreibung: Die Messröhre A ist oben durch einen Zweiweghahn nach Greiner und Friedrichs (Fig. 95) oder durch einen Dreiweghahn beliebiger Construction (Fig. 96) abgeschlossen, durch welchen sie entweder mit dem Trichteraufsatz t oder mit einem capillaren Rohransatz verbunden werden kann, welcher horizontal verläuft, unten durch einen einfachen Glashahn b; an letzteren wird mittelst eines Kautschukschlauchstückes eine capillare Wasserauslaufspitze c angesetzt, so dass das Wasser der gefüllten Messröhre 2—3 Minuten braucht, um durch dieselbe auszufliessen. (Fig. 96.) Statt diese Auslaufspitze mittelst eines

Kautschukschlauchstückes ansusetzen, kann dieselbe auch durch den unteren Ansatz von b selbst gebildet werden. Der Glashahn b kann auch durch ein mit Quetschhahn versehenes Kautschukschlauchstück ersetzt werden. (Fig. 97.)

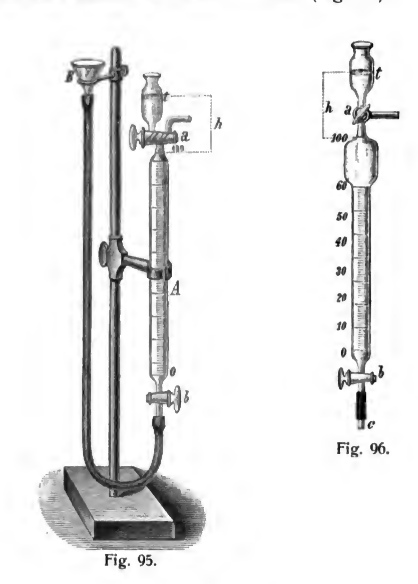


Fig. 95.

Fig. 96.

Der Raum zwischen den beiden Glashähnen beträgt 100·6 cm^3 bis 101·0 cm^3 und ist in Cubikcentimeter und und deren Bruchtheile (1/5) getheilt. Diese Theilung umfasst entweder die ganze Messröhre (Fig. 95) oder nur den unteren Theil (50 °/v bis 60 °/v), während der obere Theil durch Aufblasen erweitert ist. (Fig. 96; vgl. S. 122.) Der Theilstrich 100 befindet sich am oberen Ende der Messröhre, entweder dort, wo sie sich zu einer Capillare verengt (Fig. 96),

oder er fällt mit dem Hahnschlüssel zusammen, wenn diese Capillare fehlt. (Fig. 95.) Zum Schutze gegen rasche Temperaturschwankungen, zumal gegen solche, welche von der Person des Experimentators selbst ausgehen (durch Berührung mit der Hand etc.) kann die Messröhre mit einem Wassermantel umgeben werden.

Die Bürette hängt in einem eisernen Stativ mit leicht auslösbarer Klammer. Ein zweiter Arm dieses Stativs trägt den Trichter B, welcher durch einen Gummischlauch mit der Auslaufspitze der Bürette verbunden werden kann.

Die Messung eines Gases erfolgt bei dieser Bürette stets unter dem Drucke der atmosphärischen Luft plus dem Druck der im Becheraufsatz t bis zur Marke stehenden Wassersäule, d. i. eine Wassersäule von der Höhe h. Diese Höhe h muss so gewählt werden, dass der Ueberdruck der Wassersäule das Volumen des Gases von 100·6 cm^3 bis 101·0 cm^3 (dem Gesammtinhalt der Bürette) auf 100 cm^3 zusammendrückt und wird in folgender Weise empirisch bestimmt: Man lässt das Wasser aus der Bürette auslaufen, so dass dieselbe mit Luft von Atmosphärendruck vollständig gefüllt ist, und schliesst den unteren Hahn b, während man durch den Hahn a die Verbindung zwischen der Messröhre und dem Becheraufsatz herstellt. Dann füllt man allmählich so lange Wasser in den Becheraufsatz, bis das Niveau des unten zusammenlaufenden Wassers mit dem Nullpunkt der Theilung zusammenfällt. Nun wird eine Marke für das Niveau des im Becheraufsatze befindlichen Wassers gemacht, und bei allen späteren Messungen muss das Wasser im Becheraufsatz bis zu dieser Marke eingefüllt werden.

Handhabung der Bürette.

a) Nach Bleier: Nachdem man die Bürette durch den Trichter B vollständig mit Wasser gefüllt hat, erfolgt die automatische Abmessung des zu untersuchenden Gases. (Vgl. S. 20.) Zu diesem Zwecke lässt man das zu

untersuchende Gas unter Ueberdruck durch den Rohransatz des Hahnes a in die Messröhre eintreten, während das verdrängte Wasser unten durch die Auslaufspitze c in eine Porzellanschale oder in ein Becherglas abläuft. Da die Wasserauslaufspitze c so eng ist, dass das Wasser 2—3 Minuten braucht, um durch dieselbe auszulaufen, so werden von dem langsam sinkenden Wasserniveau alle Wassertropfen, die sonst an den Glaswänden haften bleiben würden, gleich mitgenommenn, so dass ein nachträgliches Zusammenlaufen des an den Wänden adhärirenden Wassers nicht mehr stattfinden kann. Sobald alles Wasser der Messröhre durch das Gas verdrängt ist, schliesst man zunächst den oberen Hahn a, dann b; wenn das zu untersuchende Gasgemenge aber leicht lösliche Bestandtheile enthält, so muss man dasselbe vor dem Schliessen der Hähne noch einige Secunden durch die Messröhre durchströmen lassen, um das an den Glaswänden haftende Wasser damit zu sättigen, u. zw. genügen für Gasgemenge,

welche CO_2, Cl, H_2S u. s. w. enthalten . 3— 4 Secunden
» SO_2 oder Gase von ähnlicher Löslichkeit enthalten . . . . 8—10 »
» HCl oder NH_3 enthalten . . . . 20—30 »

Eine Belästigung durch die austretenden Gase wird vermieden, indem man die Auslaufspitze in das Wasser des unter ihr befindlichen Becherglases eintauchen lässt.

Die kurze Zeit, die zwischen dem Schliessen der Hähne a und b verstreicht, genügt, um den Ueberdruck in der Messröhre zu beseitigen, und man hat jetzt in derselben 100·6—101 cm^3 des zu untersuchenden Gases von dem Druck der atmosphärischen Luft, was dasselbe bedeutet als 100 cm^3 eines Gases von demjenigen Druck, der für alle Messungen in dieser Bürette in Betracht kommt. Denn wenn man jetzt durch a die Verbindung mit dem Becheraufsatz t, in welchem das Wasser bis zur Marke stände, herstellen würde, so würde das Gas in der Messröhre durch den Ueberdruck der Wassersäule von der Höhe h

genau auf 100 cm^3 zusammengedrückt werden (siehe oben), während die entsprechende Wassermenge an Stelle des verschwundenen Gasvolumens in die Messröhre einträte und sich unterhalb des Nullpunkts der Theilung ansammeln würde. Man hätte demnach genau 100 cm^3 abgemessen unter dem Druck, unter welchem alle Gasmessungen im vorliegenden Apparate ausgeführt werden. Da man aber dieses Resultat schon im vorhinein weiss, so wird man den Versuch nicht jedesmal von neuem wiederholen; vielmehr hat man schon früher in den Becheraufsatz diejenige Absorptionsflüssigkeit eingefüllt, welche zunächst zur Anwendung kommen soll; im allgemeinen ist dies Kalilauge; dieselbe soll aber nicht zu concentrirt sein, damit sie das Schmiermittel des Glashahnes nicht zu stark angreift. Nun wird a so gedreht, dass die Kalilauge langsam in die Messröhre eintreten kann. Dieselbe fliesst zunächst in Folge ihres eigenen Ueberdruckes, dann in Folge der durch die Absorption selbst erzeugten Druckverminderung ein.

Das Herabfliessen an den Glaswänden, welches bei verticaler Stellung der Bürette ziemlich gleichmässig vor sich geht, genügt schon bei einem kräftig wirkenden Absorptionsmittel wie Kalilauge, um die Absorption in kurzer Zeit zu vollenden. Wenn es sich hingegen um ein weniger energisch wirkendes Absorptionsmittel handelt, so nimmt man die Bürette aus der Klammer heraus und schüttelt zur Vollendung der Absorption um. Bevor man nun zur Ablesung schreitet, empfiehlt es sich, die Absorptionsflüssigkeit theilweise durch Wasser zu verdrängen und von den Wänden abzuwaschen, weil die Tension des Absorptionsmittels von der des Wassers verschieden ist. Zu diesem Zwecke füllt man den Glockenaufsatz t mit Wasser und öffnet den Hahn b, wodurch ein verminderter Druck in der Messröhre entsteht. Wenn man nun durch a die Messröhre mit dem Becheraufsatz in Verbindung setzt, so fliesst von oben Wasser ein, während die Absorptionsflüssigkeit unten durch die Auslaufspitze c in die darunter ge-

stellte Schale ausfliesst. Ein Gasverlust kann hiebei nicht eintreten. Es empfiehlt sich aber möglichst sparsam auszuwaschen, weil die Anwendung von viel Wasser die Genauigkeit beinträchtigt. Um nun das Gas zum Zwecke der Ablesung auf den richtigen Druck zu bringen, schliesst man b und ergänzt das Wasser im Becheraufsatz bis zur Marke, während man den Hahn a geöffnet lässt. Man muss nun noch mit der Ablesung warten, bis das an den Glaswänden haftende Wasser abgeflossen ist, was mehrere Minuten in Anspruch nimmt.

Um nun einen zweiten Gasbestandtheil zur Absorption zu bringen, füllt man das zweite Absorptionsmittel in den Becheraufsatz und öffnet erst den unteren, dann den oberen Glashahn, so dass das erste Absorptionsmittel resp. das Wasser unten abfliesst, während das zweite oben eintritt. Dann wird wieder umgeschüttelt u. s. w.

In gleicher Weise lässt sich unter Anwendung geeigneter Absorptionsmittel ein dritter und vierter Gasbestandtheil entfernen und volumetrisch bestimmen.

b) Handhabung nach Bunte: Zur Handhabung nach Bunte's Vorschriften bedarf man neben der Bürette, Stativ und Trichter mit Schlauch noch folgender Hilfsmittel:

1. Eines Napfes zur Aufnahme des Absorptionsmittels; denn Bunte lässt dasselbe nicht von oben durch den Becheraufsatz einfliessen, sondern von unten durch die Wasserauslaufspitze einsaugen.

2. Einer Saugflasche, um das Absorptionsmittel aus der Bürette abzusaugen.

3. Einer Druckflasche, mittelst deren man mit einiger Vorsicht und der Vermeidung des Einschlusses von Luftblasen Wasser in die Bürette hineindrücken kann.

Der wichtigste Unterschied der Bunte'schen Bürette gegenüber der hier beschriebenen besteht (neben der capillaren Wasserauslaufspitze) darin, dass dieselbe ein grösseres Volumen fasst, gewöhnlich 112 bis 115 cm^3. In Folge dessen ist die automatische

Abmessung von 100 cm^3 in derselben nicht möglich. Dieselbe erfolgt vielmehr nach Bunte's Vorschriften folgendermassen:[1])

»Man füllt die Bürette durch den Trichter B mit Wasser, bis dieses in den Trichteraufsatz einzutreten beginnt, schliesst die Hähne und zieht den Kautschukschlauch von der Bürettenspitze ab. Hierauf setzt man die eine Bohrung des Hahnes a mit dem bereits gefüllten Gaszuleitungsrohr in Verbindung und bewirkt die Ansaugung des Gases durch Ausfliessenlassen von Wasser aus der Hahnspitze b. Man lässt geflissentlich etwas mehr als 100 cm^3, z. B. 105 cm^3 in die Bürette eintreten und bewirkt hierauf die Einstellung auf die Marke in folgender Weise:

»Man drückt mit Hilfe der Druckflasche so viel Wasser in die Bürette, dass eine Comprimirung des Gases auf etwa 95 cm^3 eintritt, dann schliesst man den Hahn b, nimmt die Druckflasche wieder ab und bewirkt durch vorsichtiges Drehen des Hahnes b den Wiederausfluss des Wassers bis genau zur Nullmarke. Das Gas steht jetzt noch immer unter Ueberdruck, und man hat durch eine letzte Operation denjenigen Druck herzustellen, unter welchem beim vorliegenden Apparate jede Messung ohne Ausnahme stattfinden soll. Zu dem Ende füllt man den Trichteraufsatz t bis zur Marke mit Wasser und öffnet den Hahn a einen Augenblick nach oben, wobei der Gasüberschuss durch das Wasser entweicht. Jetzt befinden sich in der Bürette genau 100 cm^3 Gas vom Druck der Atmosphäre plus dem Druck der im Trichteraufsatz stehenden Wassersäule.«

Ich habe mich aber wiederholt davon überzeugt, dass diese Vorschrift nicht ganz correct ist. Wen man genau nach derselben arbeitet, hat man je nach der Wahl der Bürette, welche man benützt, ein Volumen von 99·7 bis 99·9 cm^3, durchschnittlich 99·8 cm^3 abgemessen, niemals aber genau 100 cm^3. Bei genauer Beobachtung ergab sich dann, dass, nachdem man den Ueberdruck nach oben hat entweichen lassen, immer einige Wassertropfen nachträglich

---

[1]) Die folgende Beschreibung ist dem »Lehrbuch der technischen Gasanalyse« von Cl. Winkler entnommen.

aus dem Becheraufsatz in die Bürette eintreten, u. zw. durchschnittlich 0·2 cm³.

Herr Dr. Max Weiler, damals (im Jahre 1895) Assistent bei Herrn Professor Jannasch, dem ich davon Mittheilung machte, erklärte dies folgendermassen: »Während die Gasblasen durch den Becheraufsatz aufsteigen, verdrängen sie in den engeren Partien zwischen demselben und der Messröhre das Wasser vollständig. In Folge dessen entspricht der auf dem Gase in der Messröhre lastende Ueberdruck während dieser Zeit nicht der normalen Höhe h, sondern einer geringeren Höhe, und es entweicht daher etwas mehr Gas aus der Messröhre, als dem Ueberschuss desselben entsprechen würde. Wenn dann die Gasblasen entwichen sind, tritt wieder der normale Ueberdruck einer Wassersäule von der Höhe h ein, das Gas in der Messröhre wird durch denselben wieder etwas zusammengedrückt und die entsprechende Wassermenge muss aus dem Becheraufsatze in die Messröhre eintreten.« Dies ist eben der oben erwähnte Wassernachlauf von 0·2 cm³, welchen ich beobachtet hatte.

Die praktische Consequenz, die ich aus dieser Beobachtung zog, war die, dass man bei der Abmessung von 100 cm³ eines Gases in der gewöhnlichen Bunte'schen Bürette das Wasserniveau nicht auf den Theilstrich 100, sondern auf den Theilstrich 100·2 einzustellen hat, so dass das abgemessene Gasvolumen nach dem Wassernachlauf von 0·2 cm³ genau 100 cm³ beträgt. Dieses Verfahren wurde damals im gasanalytischen Laboratorium von Herrn Professor Jannasch in Heidelberg ganz allgemein eingeführt. Für die Gasbürette nach Bunte-Bleier kommt dasselbe nur dann in Betracht, wenn man eine kleinere Gasmenge als 100 cm³ abmessen will (was aber im allgemeinen nicht vorkommt), denn 100 cm³ werden in derselben nie anders als automatisch abgemessen, gleichgiltig ob es sich um leicht- oder schwerlösliche Gase handelt.

In der gewöhnlichen Bunte'schen Bürette können leichtlösliche Gase natürlicher Weise überhaupt nicht

analysirt werden, weil schon während der Gasmessung ein grosser Theil des Gases absorbirt werden würde. Das leichtestlösliche Gas, welches man in der Bunte'schen Bürette noch ohne allzu grossen Fehler abmessen kann, ist Kohlensäure, und auch diese nur dann, wenn der Partialdruck der Kohlensäure in dem zu untersuchenden Gasgemenge nicht allzu gross ist.

Die Absorption der einzelnen Gasbestandtheile wird nach der Vorschrift von Bunte folgendermassen ausgeführt: Man saugt zunächst das in der Bürette befindliche Wasser unter Anwendung der Saugflasche bis zum Hahne b ab, schliesst diesen und taucht die Bürettenspitze in den die Absorptionsflüssigkeit enthaltenden Napf. Wird jetzt der Hahn b aufs Neue geöffnet, so dringt ein dem Volumen des abgesaugten Wassers entsprechendes Volumen der Absorptionsflüssigkeit in die Bürette ein und steigt beinahe bis zur Nullmarke empor. Nun wird die Bürette aus der Klammer ausgelöst und umgeschüttelt, um das Gas mit der Absorptionsflüssigkeit in innige Berührung zu bringen. Nach Vollendung der Absorption wird in der nämlichen Weise, wie dies oben unter a) beschrieben wurde, die Absorptionsflüssigkeit mit Wasser ausgewaschen und die Ablesung vorgenommen. Zum Zwecke der zweiten Absorption wird das Wasser wieder aus der Bürette abgesaugt u. s. w. Man hat hiebei stets darauf zu achten, dass man beim Absaugen der Flüssigkeit nicht auch einen Theil des Gases aus der Bürette mit absaugt, und dass beim Einsaugen der Absorptionsflüssigkeit keine Luftblasen eingeschlossen werden.

Der Vortheil des von mir eingeschlagenen einfacheren Verfahrens zur Absorption der einzelnen Gasbestandtheile gegenüber dem Vorgange Bunte's mag dahingestellt bleiben. Sicher ist aber, dass die automatische Gasabmessung bedeutende Vortheile gegenüber der ersten Gasabmessung nach Bunte gewährt, nämlich Anwendbarkeit für leicht lösliche Gase, Zeitersparnis und grössere Genauigkeit. (S. S. 32.)

Die hier beschriebene Gasbürette kann man sich leicht aus jeder gewöhnlichen Bunte'schen Gasbürette durch einen Glasbläser herstellen lassen, indem man sie am unteren Ende derart verkürzt, dass ihr Inhalt nur 100·6 bis 101·0 cm^3 beträgt, worauf man in der oben beschriebenen Weise den Platz für die Marke am Becheraufsatze ermittelt.

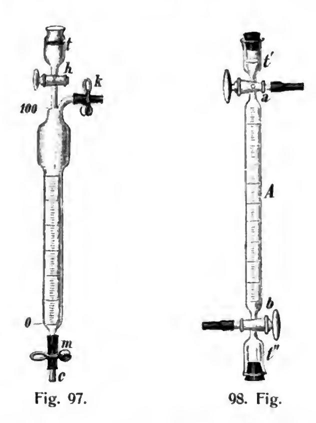


Fig. 97. 98. Fig.

Modificationen: Eine einfache Modification der oben beschriebenen Gasbürette, durch welche der Preis derselben ermässigt wird, besteht darin, dass man den Dreiweghahn, resp. Zweiweghahn durch einen einfachen Glashahn h (Fig. 97) ersetzt, während sich dort, wo der Capillaransatz unterhalb des Hahnes sich zur Messröhre erweitert, eine capillare Tubulatur befindet, die durch einen Kautschukschlauch mit Quetschhahn k verschlossen werden kann. Das Einfüllen des Wassers in die Messröhre vor der ersten Gasmessung geschieht hier nicht von unten mit Hilfe eines Trichters, sondern das Wasser wird einfach in den Trichteraufsatz t eingegossen, während die verdrängte Luft durch den geöffneten Quetschhahn k entweicht.

Eine andere Modification ist in Fig. 98 abgebildet. Die Messröhre A, die in einem drehbaren Rohrhalter aufgehängt ist, steht mit zwei Becheraufsätzen t' und t'' in Verbindung, von denen der eine t' für die Aufnahme von Wasser, der zweite t'' für die Aufnahme der Absorptions-

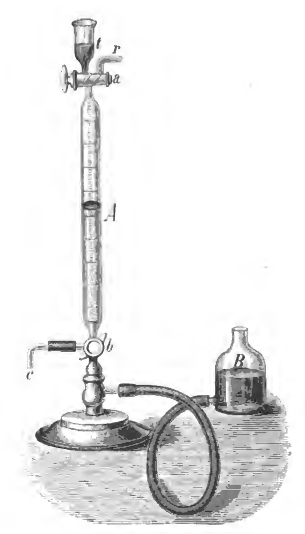


Fig. 99.

flüssigkeit bestimmt ist. a und b sind Dreiweghähne, resp. Zweiweghähne. Im übrigen glaube ich, dass die Beschreibung und Handhabung aus der Zeichnung selbst ersichtlich sind. Dieser Apparat ist vielleicht dann empfehlenswerth, wenn es sich um die Bestimmung eines einzigen Gasbestandtheiles handelt, z. B. wenn nur die Kohlensäure oder ein anderes saueres Gas in einem Gasgemenge bestimmt werden sollen.

In diesem Falle ist t' immer mit angesäuertem Wasser, t'' immer mit verdünnter Kalilauge gefüllt, und man braucht nach der automatischen Abmessung des Gases die Bürette nur mit Hilfe des drehbaren Rohrhalters um 180° zu drehen, um die Absorptionsflüssigkeit eintreten zu lassen.

Bei der in Fig. 99 abgebildeten Modification endigt die Messröhre A unten in einen Dreiweghahn beliebiger Construction, b, durch welchen dieselbe entweder mit der Wasserauslaufspitze c oder mit dem Niveaugefäss B verbunden werden kann.

Die bisherigen Beispiele genügen wohl, um mit Hilfe derselben noch andere Combinationen selbst zusammenstellen zu können.

In das vorliegende Capitel würde eigentlich auch eine Anzahl der später zu beschreibenden Apparate gehören, weil man auch bei diesen in Ermangelung einer geeigneten Absorptionsvorrichtung das Absorptionsmittel in die Messvorrichtung selbst hineinbringen kann; dies gilt besonders von allen einfachen Gasbüretten und von dem in Fig. 134 abgebildeten Gastitrirapparate. Andererseits ist es klar, dass man auch die hier beschriebenen Apparate im nächsten Capitel wieder anführen könnte, weil man ja den Capillaransatz des Hahnes a mit einer Absorptionspipette in Verbindung setzen und das Gas mit Hilfe eines Druckgefässes in dieselbe hinübertreiben kann.

B. Absorptionsanalyse unter Anwendung von Apparaten mit gesonderter Mess- und Absorptionsvorrichtung.

Die Absorption ausserhalb der Messgefässe bringt drei Vortheile:

1. Da die Absorptionsflüssigkeit nicht in die Messröhre selbst hineingebracht wird, so braucht man letztere nach der Absorption nicht zu reinigen.

2. Die Absorptionsflüssigkeiten können nahezu bis zu ihrer Erschöpfung ausgenützt werden.

3. Durch den längeren Gebrauch eines Absorptionsmittels wird dasselbe auch mit denjenigen Gasbestandtheilen, auf welche es nicht chemisch einwirkt, gesättigt.

Man kann die unter den obigen Titel fallenden Apparate eintheilen in solche, bei denen die Messgefässe und die Absorptionsgefässe nur vorübergehend zum Zweck der Absorption in Verbindung gebracht werden (Gasbüretten etc.), und in solche, bei denen die Verbindung eine dauernde ist.

B_1. Apparate, bei denen die Messvorrichtung und die Absorptionsvorrichtung nur vorübergehend in Verbindung gebracht werden.

Das diesen Apparaten zu Grunde liegende Princip, wurde von Doyère erfunden und für die exacte Gasanalyse angewendet. Später hat W. Hempel dasselbe auch in die sogenannte technische Gasanalyse eingeführt. Es besteht in der Anwendung von vollständig von einander getrennten Apparaten zur Messung und zur Absorption. Die Verbindung wird nur zum Zwecke der Absorption hergestellt, im allgemeinen durch die sogenannten Verbindungscapillaren. Wenn die Absorption vollzogen ist, werden die Apparate wieder getrennt.

a) Die Messvorrichtung.

Zum Messen der Gase können bei dieser Methode alle im I. Theile beschriebenen Apparate für relative Gasmessungen dienen, am besten solche, welche oben nicht zugeschmolzen, sondern durch einen Hahn

verschlossen sind. (Selbstverständlich könnten auch Apparate für absolute Gasmessungen verwendet werden; dieselben sind aber im allgemeinen weniger geeignet.) Hier will ich über die Messapparate nur noch bemerken, dass ich es nicht für vortheilhaft halte, wenn das obere Ende eines Messgefässes, welches mit der Absorptionsvorrichtung in Verbindung gebracht werden soll, durch einen einfachen Glashahn gebildet wird. Praktischer ist schon eine Capillare, auf welche ein mit Quetschhahn versehenes Kautschukschlauchstück aufgesteckt ist (Fig. 2), am besten ist es aber, bei Messgefässen ohne Compensationsvorrichtung den in Fig. 68 und 69 abgebildeten Zweiweghahn oder den in Fig. 79 und 80 abgebildeten anzuwenden; bei Messgefässen mit Compensation durch ein Tropfen-Differentialmanometer ist derselbe durch den in Fig. 70—73 abgebildeten Vierweghahn zu ersetzen. Der Grund dafür, warum ich diese Hähne bevorzuge, liegt darin, dass sie es ermöglichen, die Absorptionsvorrichtung ohne Einschluss von Luftblasen mit dem Messgefässe zu verbinden. (Vgl. S. 151.) Der Zweiweghahn kann übrigens auch durch andere Zweiweghähne und Dreiweghähne verschiedener Construction ersetzt werden.

b) Die Absorptionsvorrichtung (Gaspipetten).

Zur Absorption der einzelnen Gasbestandtheile dienen die von Ettling erfundenen Gaspipetten, welche Doyère zuerst für die exacte Gasanalyse und später W. Hempel auch für die technische Gasanalyse angewendet hat; ferner die sogenannten Orsatrohre, unter Umständen auch einfache Absorptionsröhren für feste Absorptionsmittel in Verbindung mit Gaspipetten. Man unterscheidet einfache und zusammengesetzte Gaspipetten für feste und flüssige Absorptionsmittel. Dieselben werden entweder auf hölzernen oder auf eisernen Stativen montirt.

1. Einfache Absorptionspipetten für flüssige Absorptionsmittel.

Dieselben sind in Fig. 100 – 102 abgebildet. Sie bestehen aus zwei Glaskugeln, a und b, welche durch die Röhre d

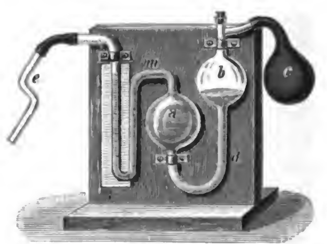


Fig. 100.

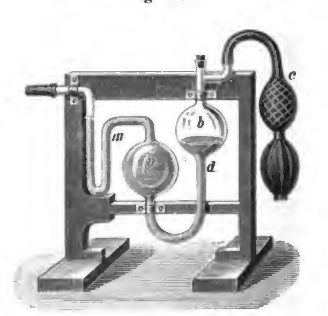


Fig. 101.

mit einander communiciren, und dem Druckballon c. Letzterer ist an einer nach aufwärts gebogenen Tubulatur oberhalb der Kugel b mittelst eines Schlauches befestigt. Die Kugel a soll ungefähr 140 bis 150 cm^3 fassen, damit, wenn sie mit 100 cm^3 Gas gefüllt ist, noch hinlänglich Raum für das Ab-

sorptionsmittel darinbleibt, b soll ungefähr 110 bis 120 cm^3 fassen. Die Kugel a geht über in die $^1/_2$ bis 1 mm weite starkwandige Capillarröhre m, welche 2 cm weit über das Stativ hinausreicht. Ueber das hervorragende Ende derselben ist ein kurzes Stück Gummischlauch übergeschoben und mit einer Drahtligatur befestigt. Im allgemeinen halte ich es für vortheilhaft, wenn das über das Stativ hinausragende Ende derselben horizontal ist. (Fig. 100 und 101.) Doch schadet es auch nicht, wenn dasselbe vertical ist, wie bei Fig. 102.

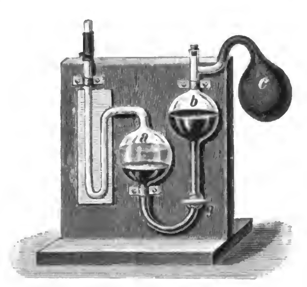


Fig. 102.

Dieses hervorragende Ende dient dazu, durch die sogenannte Verbindungscapillare mit der Messvorrichtung in Verbindung gebracht zu werden. (Vgl. Fig. 111, 112 u. a.)

Die Verbindungscapillare, eine Glasröhre von $^1/_2$ bis 1 mm lichter Weite und 5 mm äusseren Durchmesser kann eine verschiedene Form besitzen, welche sich nach den zu verbindenden Apparaten richten muss. Wollte man z. B. die in Fig. 2 abgebildete Gasbürette mit der in Fig. 102 abgebildeten Gaspipette verbinden, dann müsste die Verbindungscapillare zweimal rechtwinkelig abgebogen sein wie dies bei Fig. 124 der Fall ist. Wollte man hingegen Fig. 2 mit Fig. 100 oder Fig. 1 mit Fig. 102 verbinden, also eine verticale Ansatzröhre mit einer horizontalen, so müsste

die Verbindungscapillare nur einmal rechtwinkelig abgebogen sein. Für die meisten meiner gasometrischen Apparate genügt jedoch eine einfache geradlinige Capillare, da sowohl der Rohransatz des Messgefässes als auch der der Gaspipette im allgemeinen horizontal ist.

Um kleine Höhendifferenzen zwischen dem Messgefäss und dem Absorptionsgefäss auszugleichen (vgl. Fig. 112, 114, 116 und 122) kann man statt einer einfach geradlinigen Verbindungscapillare auch eine zweimal abgebogene verwenden, wie sie in Fig. 103 dargestellt ist. Die Länge der Verbindungscapillaren beträgt ihrer Hauptrichtung nach im allgemeinen 9 bis 12 cm.

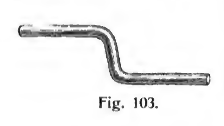


Fig. 103.

Bei solchen Pipetten, welche häufig zur Verwendung kommen, also besonders bei Kalipipetten, ist es praktisch, diese Verbindungscapillare gleich in ständiger Verbindung mit der Pipette zu belassen, wie dies in Fig. 100 dargestellt ist. Andernfalls ist dieselbe beim Nichtgebrauch durch das abgerundete Ende eines Glasstabes zu ersetzen. Um den Flüssigkeitsfaden in der Capillare besser erkennbar zu machen, kann hinter derselben eine Porzellanplatte angebracht werden. (Fig. 100 und 102.)

Ausserdem können die Pipetten noch mit einem Hahn versehen sein, u. zw. entweder oberhalb der Kugel a oder an einer gebogenen Röhre d, welche a und b verbindet. (Fig. 102.)

Die weite Rohrmündung oberhalb der Kugel b dient zum Einfüllen der Absorptionflüssigkeit. Zu diesem Zwecke wird ein Trichter in dieselbe eingesetzt, und man füllt soviel von der Flüssigkeit ein, dass dieselbe die Kugel a vollständig erfüllt und noch einige Cubikcentimeter in der Kugel b einnimmt, während b im übrigen noch Raum genug bieten muss, um bei dem Einfüllen von 100 Cubikcentimeter eines Gases in die Pipette (durch das Capillarrohr e) die aus a verdrängte Flüssigkeit aufzunehmen.

Wenn das Absorptionsmittel erschöpft ist, so ist es nicht vortheilhaft, dasselbe vollständig zu erneuern. Besser ist es, nur einen Theil desselben, etwa die Hälfte, zu entfernen und durch frische Lösung zu ersetzen. Denn ein vollständig frisches Lösungsmittel absorbirt auch einen Theil der im analytischen Sinne nicht löslichen Gasbestandtheile.

Die weite Rohrmündung oberhalb der Kugel b wird nur zum Zwecke des Einfüllens der Absorptionsflüssigkeit geöffnet. Sonst muss sie immer durch den Kautschukstopfen verschlossen bleiben. Dies gilt insbesondere für solche Lösungsmittel, auf welche die atmosphärische Luft einwirkt. Zum besseren Schutz vor der Einwirkung der Luft kann man solche Absorptionsmittel auch mit etwas hochsiedendem Paraffinöl überschichten.

Um die Pipetten vor dem Zerbrechen zu schützen, sind sie auf ein mit Fuss versehenes Holzgestell (Fig. 100 und 102) oder Eisengestell (Fig. 101) mit Hilfe dreier Messingblechbänder, welche mit Siegellack ausgegossen werden, aufgeschraubt. Jede Pipette wird mit einer auf das Stativ befestigten Etikette versehen, welche ihren Inhalt bezeichnet. Ausserdem soll an derselben auch die Anzahl der Analysen, welche seit der letzten Füllung derselben ausgeführt wurden, verzeichnet sein, um daraus zu ersehen, inwieweit das Absorptionsmittel noch wirksam ist.

Gegen die hier beschriebenen Gaspipetten hat Herr Dr. Hans Alexander[1]), den Vorwurf erhoben, dass dieselben den Luftzutritt zum Absorptionsmittel nicht behindern, und in Folge dessen die Hempel'schen Doppelpipetten[2]) nicht ersetzen können. Es ist mir nun nicht recht klar, wie Herr Dr. Alexander sich den Luftzutritt zu meinen Pipetten denkt, da dieselben ständig durch den Kautschukstopfen der Rohrmündung über b und durch den Kautschukballon c ge-

[1]) Jahresbericht über Fortschritte in der Gasometrie, Chem. Ztg., Juli 1897.

[2]) Habilitationsschrift, S. 20. (Braunschweig 1878.)

schlossen sind. Ursprünglich enthält freilich der Kautschukballon und die Kugel b Luft, wenn man dieselben nicht von vornherein mit Stickstoff füllt; der Sauerstoff derselben ist aber bald absorbirt, und ein weiterer Luftzutritt unmöglich, man müsste höchstens an die Diffusion durch den Kautschukballon denken.

Uebrigens halte ich selbst die Hempel'chen Doppelpipeten für sehr praktisch, wenn einem genügend Platz und Geld zur Verfügung stehen. In jedem Falle kann man dieselben derart abändern, dass sie nicht aus einem einzigen Stück bestehen, sondern dass das erste Kugelpaar durch ein Kautschukschlauchstück mit dem zweiten verbunden wird, wodurch die Glasspannung und die Zerbrechlichkeit vermindert wird. Das zweite Kugelpaar kann auch durch eine compendiösere Absorptionsvorrichtung ersetzt werden.

2. Einfache Absorptionspipetten für feste Absorptionsmittel.

Die Absorption eines Gases durch feste Reagentien kann entweder durch diese allein (Absorption von Wasserdampf durch P_2O_5 oder durch $Ca\ Cl_2$) oder unter gleichzeitiger Zuhilfenahme einer Flüssigkeit bewirkt werden, wie das z. B. der Fall ist bei der Absorption des Sauerstoffes durch Phosphor und Wasser oder durch Kupferdrahtnetz und Ammoniak. Dieser letztere Fall ist im allgemeinen der günstigere, weil die Flüssigkeit zugleich dazu dient, den schädlichen Raum zwischen den festen Stücken des Reagens und in der Verbindungscapillare etc. auszufüllen und die Oberfläche des Absorptionsmittels stets zu erneuern. Bei Luftanalysen macht dies keinen so grossen Unterschied, weil auch der schädliche Raum mit Luft gefüllt ist. (Vgl. Fig. 113.)

Für solche feste Absorptionsmittel, die in Verbindung mit Flüssigkeiten angewendet werden, wendet man Absorptionspipetten an, welche ebenso construirt sind, wie die für flüssige Absorptionsmittel, mit dem Unterschied, dass sich

an Stelle der Kugel a ein cylindrischer Theil a (Fig. 104) befindet, an welchen unten ein mit Kautschuk- oder Korkpfropfen dicht verschliessbarer, genügend weiter Hals angesetzt ist, um durch denselben das Absorptionsmittel einführen zu können.

An Stelle des Kautschukpfropfens lässt sich auch eine starke, oben zugeschmolzene Glasröhre, welche durch einen Gummiring gedichtet ist, verwenden.

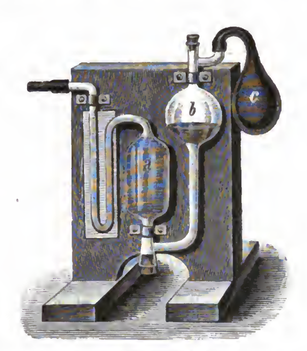


Fig. 104.

Für feste Reagentien, welche nicht in Berührung mit Flüssigkeiten gebracht werden können, wendet man solche Absorptionsröhren an, wie sie zur Gewichtsanalyse gebraucht werden, indem man sie zwischen die Messvorrichtung und die Gaspipette einschaltet.

3. Zusammengesetzte Absorptionspipetten.

Um Platz zu gewinnen, kann man auch mehrere Absorptionspipetten an einem gemeinsamen Holzgestell befestigen und dieselben durch eine gemeinsame Capillare verbinden und zwar verwendet man zu diesem Zweck am besten nicht

kugelförmige, sondern cylindrische Gaspipetten, die sogenannten Orsatrohre, weil dieselben weniger Raum einnehmen. Drei solcher Orsatrohre sind in Fig. 105 an einem einzigen Holzgestell hinter einander angeordnet. Jedes derselben ist an seinem rechten Schenkel, der in eine Capillare übergeht, durch ein Kautschukschlauchstück mit einer Tubulatur der gemeinsamen Capillare c verbunden, während der linke Schenkel derselben, welcher oben eine weite Oeffnung

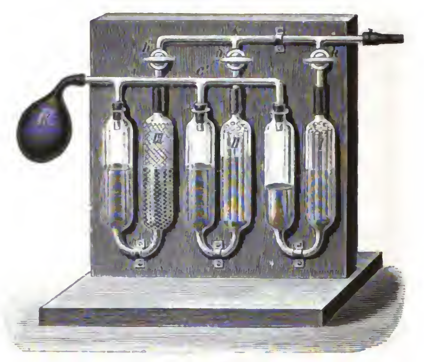


Fig. 105.

besitzt, einen durchbohrten Stopfen mit den Tubulaturen einer zweiten Verbindungscapillare c' verbunden ist, welche mit einem Kautschukbeutel K in Verbindung stehen. Die Tubulaturen der Capillare c sind durch die Glashähne h', h" und h"' verschliessbar. Jede der Pipetten ist mit einer anderen Absorptionsflüssigkeit beschickt, und zwar in der Reihenfolge, wie die Absorptionen ausgeführt werden; z. B. sei I. mit Kalilauge zur Absorption der Kohlensäure, II. mit pyrogallussaurem Kali zur Absorption des Sauerstoffes und

III. mit ammoniakalischem Kupferchlorür zur Absorption des Kohlenoxydes gefüllt. Bei einer derartigen Anordnung wäre der Absorptionsapparat besonders für die Untersuchung der Rauchgase (Feuerungsgase) geeignet, weil dieselben hauptsächlich aus Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff bestehen. Aber auch für viele andere Gasgemenge kann dieser Absorptionsapparat Verwendung finden.

Weil sich diese zusammengesetzten Pipetten nicht zum Umschütteln eignen, so sind die Orsatrohre so eingerichtet, dass auch ohne Umschütteln die Absorption sich rasch vollzieht; in I und II ist nämlich durch eingeschmolzene Glasröhren eine grosse Oberfläche erzeugt, welche beim Einführen des zu absorbirenden Gases von der Absorptionsflüssigkeit benetzt bleibt, während sich in III ein Kupferdrahtnetz befindet, welches denselben Zweck erreicht.



Fig. 106.

Das über das Holzgestell herausragende Ende der Capillare c, über welches ein Kautschukschlauchstück gesteckt ist, ist dazu bestimmt, mit dem Messgefäss verbunden zu

werden. Der gemeinsame Druckballon K wirkt hier gerade so wie bei den einfachen Pipetten, und er hat auch hier die Aufgabe, einen Abschluss gegen die äussere Luft zu bilden.

Eine Modification dieses Apparates, welche sich von demselben nur durch die äussere Form unterscheidet, ist in Fig. 106 abgebildet. Anstatt an einer freien verticalen Holzwand sind die Pipetten in einem Holzkasten untergebracht; es ist dies dieselbe Anordnung, welche Rob. Muenke[1]) den Gaspipetten in dem bekannten Orsat'schen Apparate gegeben hat.

4. Einfache Quecksilberpipetten.

Bisher wurde angenommen, dass die Absorptionspipetten von dem Absorptionsmittel ganz erfüllt sind. Wenn aber das zu untersuchende Gas mit einer so grossen Menge einer Flüssigkeit in Berührung kommt, so ist es ganz unvermeidlich, dass durch die Löslichkeit der im analytischen Sinne nicht absorbirbaren Gasbestandtheile ein nicht unbeträchtlicher Fehler entsteht. Eine Ausnahme hievon macht unter den Absorptionsmitteln höchstens die rauchende Schwefelsäure, in welcher die meisten Gase nahezu unlöslich sind.

Dieser Fehler lässt sich dadurch möglichst verringern dass man das Absorptionsmittel mit dem zu untersuchenden Gasgemenge derart sättigt, dass die einzelnen gelösten Bestandtheile dem Partialdruck der einzelnen Bestandtheile des zu untersuchenden Gasgemenges bei dem im Gaslaboratorium herrschenden Temperatur- und Druckverhältnissen entsprechen. Diese theoretische Forderung lässt sich natürlicher Weise praktisch nur bis zu einem gewissen Grade erreichen. Aber selbst angenommen, dass man sich ein solches Absorptionsmittel hergestellt hat, so kann dasselbe nur für gleichartige Gasanalysen (constante Temperatur wird von einem Gaslaboratorium vorausgesetzt) genaue Resultate ergeben. Wenn man z. B. eine grosse Anzahl von Leuchtgasanalysen oder viele

[1]) Rob. Muenke, Dingl. polyt. Journal, 225, 557.

Rauchgasanalysen *hintereinander* auszuführen hat, Beispiele, welche ja in der Technik häufig genug vorkommen, so werden die Resultate bei sorgfältigem, und was besonders wichtig ist, bei *gleichartigem* Arbeiten mit dem gesättigten Absorptionsmittel noch bis auf mindestens 0·1%/v übereinstimmen. Ja bei solchen gleichartigen Gasanalysen wird bald ganz von selbst der richtige Zustand des Absorptionsmittels eintreten, ohne dass man dasselbe vorher in sorgfältiger Weise gesättigt hat. Wenn man hingegen nach Leuchtgasanalysen ein Gas von ganz anderer Zusammensetzung zu analysiren hat, so wird das betreffende Absorptionsmittel *solche* sogenannte unlösliche Gasbestandtheile, welche einen *höheren* Partialdruck haben als im Leuchtgas, *aufnehmen*, und was viel schlimmer ist, solche Gasbestandtheile welche einen *niedrigeren* Partialdruck besitzen, *abgeben*. Wenn man daher mit den gewöhnlichen Absorptionspipetten *verschiedenartige Gasgemenge* zu untersuchen hat, so muss man sich mit Resultaten, welche Differenzen von 0·2 bis 0·3%/v bei der Bestimmung der einzelnen Gasbestandtheile ausweisen, zufrieden geben.

Eine solche Uebereinstimmung der Resultate genügt vollkommen, wenn man mit Messapparaten arbeitet, in welchen die Gase nach der *Methode der technischen Gasanalyse* über Wasser gemessen werden; denn auch die Gasmessung selbst gestattet kaum eine grössere Genauigkeit. Wenn einem hingegen einer der im I. Theile beschriebenen Apparate zur *exacten Gasmessung* (Gasmessung durch Bestimmung des Druckes bei constantem oder bei periodisch wechselndem Volumen oder nach einer Compensationsmethode) zur Verfügung steht, dann wird man zur Erreichung exacter Resultate die Gaspipette der Hauptsache nach nicht mit dem Absorptionsmittel füllen, sondern mit *Quecksilber, über welchem sich nur eine geringe Menge der betreffenden Absorptionsflüssigkeit befindet*.

Hier kommen nun zwei wichtige Factoren mit einander in Widerstreit, nämlich die *Bequemlichkeit* und die *Exactheit* der Gasanalysen.

Die Bequemlichkeit fordert, dass man die Gaspipetten möglichst selten frisch füllen muss, dass man also eine möglichst grosse Menge des Absorptionsmittels auf einmal über das Quecksilber bringt.

Die Exactheit der Analysen fordert, dass die Menge der Absorptionsflüssigkeit möglichst klein sei, so klein, dass die Menge der im analytischen Sinne unlöslichen Gasbestandtheile, welche dasselbe aufnehmen kann, keinen in Betracht kommenden Fehler verursacht.

Diese beiden Ansprüche sind einander diametral entgegengesetzt. Man wird daher ein Compromiss schliessen müssen, und je nach dem Zweck der Gasanalysen entweder an die Exactheit oder an die Bequemlichkeit Zugeständnisse machen.

Am einfachsten ist die Entscheidung, wenn der zu bestimmende Gasbestandtheil nur in geringer Menge vorhanden und das Absorptionsmittel ein kräftig wirkendes ist. In diesem Falle wird es immer möglich sein, so viel von dem Absorptionsmittel auf einmal in die Pipette einzufüllen, dass dasselbe für eine grössere Anzahl von Analysen ausreicht. So z. B. verwende ich für die Kohlensäurebestimmung bei Luftanalysen Quecksilberpipetten, in denen sich über dem Quecksilber 2 bis 3 cm^3 einer 30procentigen Kalilauge (vgl. Fig. 117, 118 und 119) befindet. Bei der geringen Menge der in der Luft vorhandenen Kohlensäure und der grossen Absorptionsfähigkeit der Kalilauge reicht diese Menge für eine grosse Anzahl von Analysen aus, während andererseits der durch die Absorption von Sauerstoff und Stickstoff in der Kalilauge bedingte Fehler noch gar nicht in Betracht kommt, wenn die zur Verwendung kommende Kalilauge theilweise mit Luft gesättigt ist.

Wenn dagegen der Wirkungswerth des Absorptionsmittels ein geringer und die Menge des zu absorbirenden Gasbestandtheiles eine grosse ist, wie z. B. bei der Absorption des Luftsauerstoffes durch pyrogallussaures Kali, dann darf man für sehr exacte Gasanalysen nur so viel von dem

Absorptionsmittel auf einmal über das Quecksilber in der Gaspipette bringen, als für die betreffende Analyse (und höchstens noch für eine zweite Controllanalyse) erforderlich ist. Wenn man nun in solchen Fällen auf die grösste Genauigkeit verzichten will, andererseits aber doch eine gewisse Fehlergrenze (z. B. 0·05%/v) nicht überschreiten will, dann wird man nur so viel von dem Absorptionsmittel über das Quecksilber bringen, als für eine gewisse Anzahl von Analysen ausreicht.

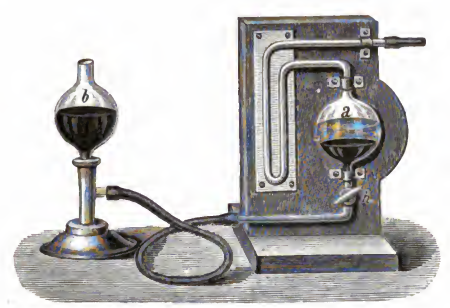


Fig. 107.

Auf diese Weise kann man alle die gewöhnlichen Gaspipetten für flüssige Absorptionsmittel, welche in Fig. 100—102 dargestellt sind, füllen. Z. B. ist in Fig. 102 eine derartig beschickte Gaspipette dargestellt. Die Einführung des Absorptionsmittels in die bereits mit Quecksilber gefüllte Pipette erfolgt derart, dass man es durch die Capillare der Pipette ansaugt.

Wenn eine solche Pipette eigens für die Quecksilberfüllung bestimmt ist, so ist es nicht vortheilhaft, wenn dieselbe aus einem einzigen Stück besteht. Denn man ist in diesem Falle gezwungen, das zu untersuchende Gas unter einem ziemlich bedeutenden Ueberdruck in die Quecksilberpipette

hinüberzutreiben, während man die Druckregulirung vollständig in der Hand hat, wenn der Apparat aus zwei beweglichen Theilen besteht.

Bei der in Fig. 107 dargestellten Quecksilberpipette sind die beiden Kugeln a und b durch einen starken übersponnenen Schlauch mit einander verbunden, so dass b als Druckgefäss für die Absorptionskugel dienen kann. Auch hier ist das über das Gestell hinausragende Stück der Capillare c, auf welches ein Kautschukschlauchstück aufgesteckt und mit einer Drahtligatur festgebunden ist, zur Verbindung mit der Messvorrichtung bestimmt.

Statt des Holzgestelles, an welchem die Pipette befestigt ist, könnte auch ein Eisengestell verwendet werden.

Die Absorptionskugel a könnte auch eine cylindrische Form erhalten und in ähnlicher Weise wie Fig. 103 für die Aufnahme fester Absorptionsmittel eingerichtet sein.

5. Zusammengesetzte Quecksilberpipetten.

Für zusammengesetzte Quecksilberpipetten ist es nicht nöthig, dass jede Absorptionskugel mit einer besonderen Niveaukugel verbunden ist, weil ein einziges Druckgefäss auch für zwei oder mehrere Absorptionskugeln ausreicht.

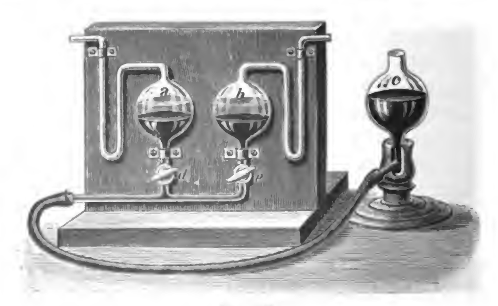


Fig. 108.

Eine solche doppelte Gaspipette ist in Fig. 108 dargestellt. In jeder der beiden Absorptionskugeln a und b befindet sich über dem Quecksilber ein anderes Absorptionsmittel u. zw. für sehr genaue Analysen nur so viel als für die betreffende Absorption nothwendig ist, im allgemeinen aber eine solche Quantität, dass dieselbe für eine geringe Anzahl von Analysen ausreicht. a und b communiciren einer-

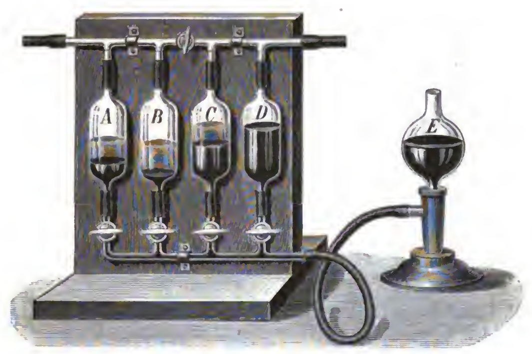


Fig. 109.

seits durch Glasröhren untereinander, andererseits durch einen starken umsponnenen Schlauch mit dem Druckgefässe c. Die Glashähne d und e können auch wegfallen.

Um zu zeigen, dass man in der Construction solcher zusammengesetzter Gaspipetten nicht an eine bestimmte Anzahl gebunden ist, ist in Fig. 109 eine Gaspipette dargestellt, welche aus vier einzelnen Pipetten A, B, C und D besteht, in deren jeder sich über dem Quecksilber eine andere Absorptionsflüssigkeit befindet.

Jede dieser Pipetten ist sowohl oben als auch unten durch ein Kautschukschlauchstück mit einer gemeinsamen,

mit Tubulaturen versehenen Verbindungscapillare verbunden. In Folge dessen kann jede dieser Pipetten einzeln herausgenommen werden. Die untere Verbindungscapillare, welche durch einen Schlauch mit dem Quecksilberreservoir E verbunden ist, ist an jeder Tubulatur mit einem Glashahn versehen. Die obere Verbindungscapillare ist durch einen Glashahn in zwei Theile getheilt. Sie kann an jedem ihrer beiden



Fig. 110.

über das Holzgestell hinausragenden Enden, auf welche Kautschukschlauchstücke aufgesteckt sind, mit einem Gasmessgefäss verbunden werden. Beim Nichtgebrauch sind die Kautschukschlauchstücke durch Glasstäbchen verschlossen, um die Absorptionsflüssigkeiten vor der Einwirkung des Luftsauerstoffes zu schützen.

Das Einfüllen der Absorptionsflüssigkeiten in die einzelnen Pipetten erfolgt, indem man die Schlauchverbindung mit der oberen Verbindungscapillare löst. Es könnte aber auch jede Pipette zu diesem Zweck mit einer Tubulatur versehen sein.

Die obere Verbindungscapillare, welche nur $^1/_2$ mm lichter Weite besitzen soll, stellt einen schädlichen Raum dar. Um diesen zu vermeiden, könnte man die Verbindungscapillare ganz weglassen und, wie dies bei Fig. 108 der Fall ist, jedes Absorptionsgefäss einzeln mit dem Messgefäss in Verbindung bringen. Zu diesem Zweck müssten die Rohransätze der vier Pipetten entweder über die Holzwand hinausragen oder aber aus der Ebene des Papiers hinaustreten.

Eine zusammengesetzte Gaspipette anderer Construction, bei welcher ebenfalls keine gemeinsame Verbindungscapillare vorhanden ist, ist in Fig. 110 abgebildet. Bei derselben ist jedes der einzelnen Absorptionsgefässe A, B, C und D durch eine besondere Capillare mit dem Vierweghahn h verbunden, dessen Construction auf Seite 156 (Fig. 92) näher erläutert ist. Es ist derselbe Hahn, welcher auch bei dem in Fig. 121 abgebildeten Universalapparate für die technische Gasanalyse zur Verbindung der Gaspipetten mit der Messröhre in Verwendung steht. Der capillare Rohransatz dieses Hahnes, welcher sich unterhalb der Ebene des Papiers befindet, wird durch eine Verbindungscapillare mit dem Messgefässe verbunden. Der Hahn h kann durch eine Drehung um 90° die Verbindung mit den einzelnen Pipetten herstellen. Die Absorptionsflüssigkeiten sollen in den vier Capillaren, welche an den Hahnmantel angeschmolzen sind, bis in unmittelbare Nähe desselben heranreichen.

c) Handhabung der Absorptionspipetten in Verbindung mit der Messvorrichtung.

Zum Zweck der Absorptionen werden die Gaspipetten mit einer Messvorrichtung so verbunden, dass man das Gas aus letzterer in die erstere hinüberleiten kann. Diese Verbindung wird hergestellt durch die sogenannte Verbindungscapillare, welche bereits auf S. 189 beschrieben wurde. Dieselbe bleibt zweckmässig in ständiger Verbindung mit den

Gaspipetten, wenigstens mit solchen, welche häufig gebraucht werden, so dass man bei der Ausführung der Absorptionen nichts anderes zu thun hat, als diese Verbindungscapillare an den Rohransatz des Messgefässes anzustecken.

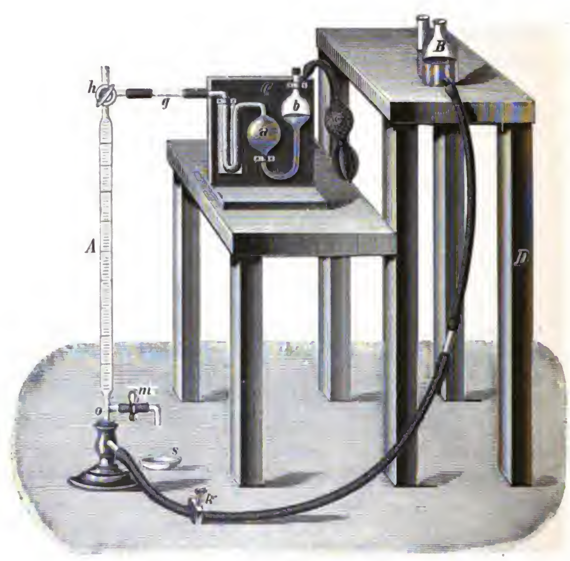


Fig. 111.

Um die Höhendifferenz zwischen der Pipette und dem Messgefäss auszugleichen, und zur bequemeren Handhabung des Niveaugefässes kann man sich der von Herrn Dr. Max Weiler im Heidelberger Gaslaboratorium eingeführten zweistufigen Holzbank bedienen, deren untere Stufe für die Gaspipette und deren obere zum Hochstellen des Niveaugefässes

dient. Besser wäre es noch, wenn die untere Stufe verstellbar wäre. Eine solche Anordnung ist in Fig. 111 abgebildet.

Der horizontale Zweig des Zweiweghahnes h, welcher den oberen Abschluss der Messröhre A bildet, steht durch die Capillare g in Verbindung mit der Gaspipette C, welcher auf die untere Stufe der zweckmässig schwarz gebeizten Holzbank D gestellt ist, während das mit der Messröhre verbundene Niveaugefäss B auf der oberen Stufe derselben steht.

Die Messröhre A ist mit der in Fig. 2 abgebildeten Gasbürette im grossen und ganzen identisch. Sie unterscheidet sich von derselben nur dadurch, dass sie oben in einen Zweiweghahn endigt, dessen Construction auf S. 151 Fig. 68 und 69 beschrieben ist, während bei Fig. 2 das obere Ende der Messröhre durch ein Kautschukschlauchstück gebildet wird.

Handhabung: Bevor noch die Verbindung zwischen der Gasbürette und der Gaspipette hergestellt wurde, hat man in der auf S. 23 beschriebenen Weise 100 cm^3 des zu untersuchenden Gases der Gasquelle entnommen und nach der automatischen Gasabmessung dem Hahn h die Stellung I (Fig. 68) gegeben, durch welche der horizontale Ansatz des Hahnes mit dem verticalen verbunden wird. Hierauf wurde die Verbindungscapillare d angesetzt. Durch einen leichten Druck auf den Kautschukballon C der Gaspipette gelingt es, die Absorptionsflüssigkeit aus der Pipette ohne Einschluss von Luftblasen bis an das Kücken des Hahnes h heranzutreiben, während die aus der Capillare verdrängte Luft durch den verticalen Ansatz des Hahnes h nach aussen entweicht. Nun stellt man das Niveaugefäss B auf die obere Stufe der Holzbank D, oder man hebt es einfach empor, wenn man diese zweistufige Holzbank nicht besitzt; wenn man jetzt den Hahn h um 90° dreht, so dass er die Verbindung zwischen Bürette und Pipette herstellt, so wird das Gas durch den Ueberdruck des Wassers im Niveaugefäss B aus der Bürette in die Pipette hinübergetrieben. Sobald alles

Gas in die Pipette übergeführt ist, so dass das Sperrwasser der Bürette die Capillare ganz erfüllt und in die Kugel a der Pipette einzutreten beginnt, schliesst man h und bringt das Gas durch sanftes Schütteln mit der Absorptionsflüssigkeit in innige Berührung. Bei einiger Uebung wird man erkennen, dass es durchaus nicht nöthig ist, die Verbindung zwischen der Bürette und der Pipette zu lösen, da die beiden Kautschukverbindungen eine genügende Beweglichkeit gewähren. Wenn man dies aber zur grösseren Bequemlichkeit beim Umschütteln doch thun will, so hat man vorher zwischen die Pipette und die Verbindungscapillare g einen Quetschhahn einzuschieben.

Sobald man nun glaubt, dass die Absorption vollendet ist, stellt man das Niveaugefäss wieder tief und stellt durch h die Verbindung zwischen Bürette und Pipette her, worauf das Gas in die Messröhre zurücktritt. Hiebei hat man aber, um eine genaue Ablesung zu ermöglichen, die Klemmschraube k so zu stellen, dass das Wasserniveau in der Messröhre in je 2–3 Secunden nur um 1 cm sinkt, damit die an den Glaswänden haftenden Wassertropfen von dem langsam sinkenden Wasserniveau mitgenommen werden. Ob dies der Fall ist, oder ob Wassertropfen zurückbleiben, kann man leicht erkennen. Wenn auf diese Weise alles Gas aus der Kugel a verdrängt ist und die Absorptionsflüssigkeit in die Capillare einzutreten beginnt, muss man die Klemmschraube k noch enger stellen, damit sich die Flüssigkeit in der Capillare nicht zu rasch bewegt. Sobald dann die Flüssigkeit an den Schlüssel des Hahnes h herankommt, was man bei der langsamen Bewegung der Flüssigkeit in der Capillare scharf beobachten kann, wird h geschlossen, und man kann sofort zur Ablesung schreiten, indem man das Flüssigkeitsniveau im engeren Schenkel des Niveaugefässes B in gleiche Höhe bringt mit dem Flüssigkeitsniveau in A und mit dem Auge. Die abgelesene Volumsdifferenz ergibt dann den absorbirten Gasbestandtheil direct in Volumprocenten.

Um sicher zu sein, dass die Absorption wirklich eine vollständige war, soll man den ganzen Vorgang wiederholen und die Ablesungsresultate vergleichen. Dies ist die einzige Möglichkeit, um zu ganz verlässlichen Resultaten zu gelangen. Doch kann man sich, wenn man grössere Uebung und Erfahrung besitzt, diese doppelte Arbeit ersparen, indem man die Absorptionen mit der Uhr in der Hand vornimmt. Die Absorption der Kohlensäure durch Kalilauge ist in weniger als einer Minute sicher vollendet; für Kohlenoxyd und Sauerstoff genügen im allgemeinen 3—5 Minuten sanften aber stetigen Umschüttelns (wenn das Absorptionsmittel noch nicht erschöpft ist) u. s. w. Von Einfluss auf die Dauer der Absorption ist vor allem die Concentration der Absorptionsflüssigkeit und die Temperatur.

Eine sehr sinnreiche und einfache Vorrichtung, um schon in der Pipette zu erkennen, ob die Absorption vollendet ist, hat Herr Dr. M. Weiler im Heidelberger Laboratorium eingeführt: Die Rohrmündung über der Kugel b ist nach Weiler bei jeder Pipette durch einen durchbohrten Stopfen verschlossen, in den eine Capillare eingesetzt ist, die etwas unter das Niveau der Absorptionsflüssigkeit eintaucht. So lange nun die Absorption andauert, dringen durch die Capillare Luftbläschen nach innen; wenn die Absorption aber vollendet ist, steigt die Flüssigkeit in der Capillare empor. Wenn man diese Einrichtung auch bei meinen Gaspipetten anbringen will, so muss der Schlauch, welcher zu dem Kautschukballon c führt, durch einen Quetschhahn verschlossen werden. Bei den Hempel'schen Doppelpipetten ist eine solche Einrichtung unnöthig, weil die zwei letzten Kugeln derselben als Manometer dienen.

In gleicher Weise wie hier die Absorption des ersten Gasbestandtheiles beschrieben wurde, kann dieselbe bei jedesmal gewechselten Pipetten an einem zweiten und dritten ausgeführt werden.

Die Absorption durch feste Absorptionsmittel in Verbindung mit Flüssigkeiten unterscheidet sich von der durch Flüssigkeiten allein nur dadurch, dass das

Umschütteln keinen Zweck hat. Aus diesem Grunde sind die entsprechenden Pipetten durch feste Absorptionsmittel nicht kugelförmig sondern cylindrisch geformt. Um bei festen Absorptionsmitteln die Absorption zu beschleunigen, führt man die Gase wiederholt aus der Bürette in die Pipette

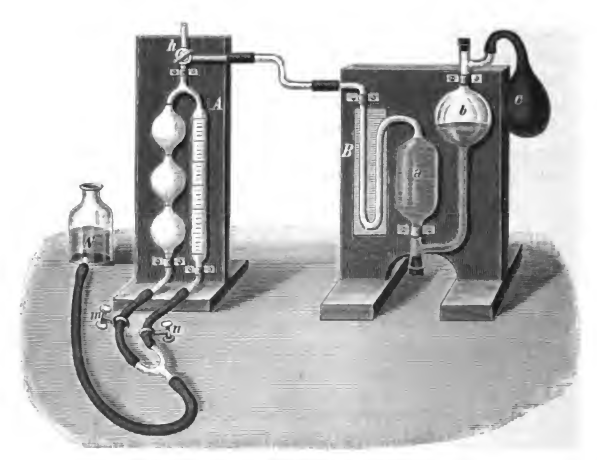


Fig. 112.

über und wieder in die Bürette zurück. Für die Absorption des Sauerstoffes durch Phosphorstangen ist dies jedoch nicht nothwendig.

Fig. 112 stellt eine derartige Gaspipette für feste Absorptionsmittel (Fig. 104) in Verbindung mit der in Fig. 48 abgebildeten Gasmessröhre mit Reserveräumen dar. Die Verbindung des Messapparates A mit der Gaspipette B ist durch die in Fig. 103 abgebildete Verbindungscapillare und mit Hilfe zweier kurzer Kautschukschlauchstücke hergestellt.

Ich will annehmen, dass die Gaspipette B mit Stangenphosphor und Wasser gefüllt ist. Die Ausführung der Sauerstoffabsorption geht nun folgendermassen vor sich:

Nachdem man die Verbindung zwischen dem Messgefässe A und der Pipette B ohne Einschluss von Luftblasen hergestellt hat, wie dies schon an Fig. 111 erläutert wurde, führt man das Gas durch Heben des Niveaugefässes N aus A nach B über, wobei die Quetschhähne m und n natürlich geöffnet sein müssen. Sobald das Sperrwasser des Messgefässes in die Pipette B einzutreten beginnt, schliesst man den Hahn h und stellt das Niveaugefäss N auf den Tisch. Man kann nun beobachten, wie die durch die Bildung von Phosphorpentoxyd entstehenden Nebel, die sich sofort beim Eintreten des Gases zu bilden begonnen hatten, immer dichter werden und zu kreisen beginnen, was auf eine lebhafte Luftströmung schliessen lässt. Wenn man die Pipette mit der Hand anfasst, so fühlt man eine deutliche Erwärmung. Da diese Erwärmung sowohl an und für sich, als auch die dadurch erzeugte Luftströmung die Sauerstoffabsorption befördern, so ist es nicht vortheilhaft, die Reaction zu unterbrechen, indem man das Gas aus der Pipette in die Bürette überführt und dann wieder in die Pipette zurückführt, was man oft aus Ungeduld und in dem Glauben, die Reaction dadurch beschleunigen zu können, thut. (Wenn sie zu langsam vor sich geht, so kann man sie durch Anfassen mit der Hand beschleunigen.) Nach einigen Minuten beginnen sich die Nebel zu klären und in das Wasser hinabzusinken. Dies ist ein Zeichen, dass die Absorption beendet ist und dass man zur Gasmessung schreiten kann. Zum Zwecke der Gasmessung wird eine an den Verbindungsschlauch zwischen A und N angelegte Klemmschraube so gestellt, dass der Flüssigkeitsspiegel im Messgefäss in je 2—3 Secunden nur um 1 cm sinken kann, so dass er alle Flüssigkeitstropfen, die sonst an den Glaswänden haften bleiben würden, mit sich nimmt.

Man schliesst nun den Quetschhahn m, öffnet h und führt die Hauptmenge des Gases in den linken Schenkel des

Messgefässes über, und zwar so viel, dass in der Pipette nur noch ein kleiner Gasrest verbleibt, wenn das Sperrwasser auf einer der Marken eingestellt ist. Nun schliesst man den Quetschhahn m, um das Sperrwasser auf die betreffende Marke festzustellen, öffnet n und führt den Rest des Gases aus der Pipette in das Scalenrohr des Messgefässes über, worauf h geschlossen wird. Wenn man nun das Niveaugefäss N so weit hebt, dass das Sperrwasser in demselben und in dem röhrenförmigen Schenkel des Messgefässes in gleicher Höhe steht, so kann man das Volumen des Gases in A direct ablesen. Die Volumsabnahme gegenüber der früheren Ablesung ergibt den Sauerstoffgehalt direct in Volumsprocenten. Ein etwa noch vorhandener geringer Nebel von Phosphorpentoxyd hat auf das Volumen keinen Einfluss.

Ausser diesen festen Reagentien, welche in Verbindung mit Flüssigkeiten gebraucht werden, gibt es aber auch solche, die für sich allein verwendet werden (vgl. S. 192), z. B. Chlorcalcium oder Phosphorpentoxyd für die Absorption von Wasserdampf. Solche feste Absorptionsmittel werden nicht in eine Gaspipette eingefüllt, sondern in eine der für die Gewichtsanalyse bestimmten Absorptionsvorrichtungen, welche zwischen die Gaspipette und das Messgefäss eingeschaltet werden. Eine solche Anordnung, welche für die Bestimmung des Wasserdampfgehaltes der Luft (oder eines anderen Gases) Verwendung finden kann, ist in Fig. 113 dargestellt.

Beschreibung: Die mit Phosphorpentoxyd gefüllte U-Röhre D ist zwischen einen Gasmessapparat für Luftanalysen und die einfache Quecksilberpipette E eingeschaltet. Der Messapparat ist bereits auf S. 84—87 ausführlich beschrieben worden, so dass sich eine vollständige Beschreibung hier wohl erübrigt. Der hier beschriebene Apparat unterscheidet sich jedoch von dem in Fig. 33 schematisch dargestellten dadurch, dass der in Fig. 33 mit h' bezeichnete Vierweghahn hier durch einen Dreiweghahn (Fig. 84—87)

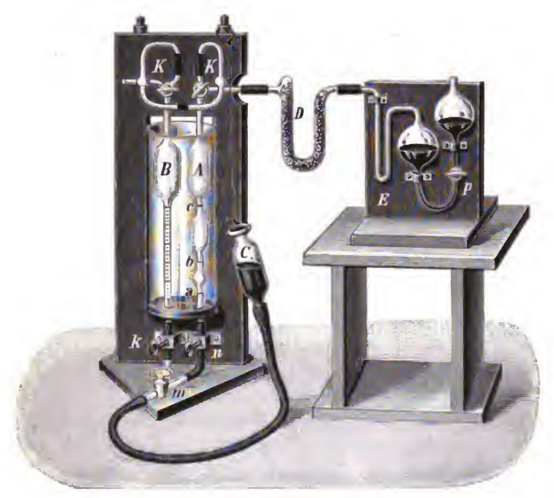


Fig. 113.

ersetzt ist. Dies ist nothwendig, um die Verbindung der Pipette B mit A und mit D *zu gleicher Zeit* herstellen zu können, was durch Stellung IV (Fig. 87) des Hahnes ermöglicht wird während dies durch einen anderen Hahn nicht geschehen kann.

Handhabung: Für die Handhabung des Apparates für Feuchtigkeitsbestimmungen ist es selbstverständlich erforderlich, dass alle Theile des Apparates, welche mit dem zu untersuchenden Gase in Berührung kommen, vollkommen *trocken* sein müssen. Man kann dies erreichen, indem man ein in A eingesperrtes Luftquantum (am besten bei erhöhter Temperatur) oftmals durch das Trockenrohr hindurch in die Pipette E hinüber und wieder nach A zurückführt. Wenn eine Wasserdampfbestimmung mit befriedigendem Resultat

in dem Apparate vorher gegangen ist, so hat man die Gewissheit, dass der Apparat trocken ist.

Wenn man nun an die Feuchtigkeitsbestimmung selbst geht, gibt man dem einen Dreiweghahne eine solche Stellung, dass er das Messgefäss A nur mit seinem horizontalen Ansatzrohr verbindet, löst die Verbindung zwischen diesem und der U-Röhre D und lässt die zu untersuchende Luft bis zur Marke a in die Pipette A einströmen. Zugleich öffnet man den anderen Dreiweghahn nach aussen, so dass sowohl in A als auch in B und D jetzt der Druck der äusseren Atmosphäre herrscht. Der Hahn p der Gaspipette E muss geschlossen sein. Hierauf stellt man durch den letztgenannten Dreiweghahn die Verbindung zwischen dem Compensator B und dem Differentialmanometer wieder her und verbindet A wieder mit D.

Nun öffnet man den Glashahn p, führt die Luft zur Absorption der Feuchtigkeit mehrmals in die Quecksilberpipette E über und stellt schliesslich den Quecksilberfaden in der Capillare der Pipette E genau auf dieselbe Stelle ein, wo er sich vorher befunden hat; nachdem man nun den Hahn p wieder geschlossen hat, wird die Volumsverminderung in A genau in derselben Weise bestimmt, wie dies im I. Theil dieses Buches beschrieben wurde. Während dieser Volumsbestimmung muss der Hahn oberhalb des Messgefässes A sich in Stellung IV (l. c.) befinden, um sicher zu sein, dass das Volumen der in der Absorptionsröhre D befindlichen Luft vor und nach der Absorption das gleiche ist. Aus der Volumsverminderung der Luft in A erfährt man dann direct den Feuchtigkeitsgehalt derselben.[1])

Wenn dieses Resultat eine grössere Genauigkeit besitzen soll, dann darf die Temperatur der in der Absorptionsröhre D befindlichen Luft während der Versuchsdauer keinen grossen Schwankungen unterworfen sein; denn obwohl die Gas-

[1]) In umgekehrter Weise könnte man auch durch Messung der verbrauchten Gasmenge den Körper bestimmen, welcher denselben absorbiert; dies gehört aber nicht hieher, sondern zur Gasgravimetrie.

messung nach einer sehr exacten Compensationsmethode erfolgt, so bezieht sich diese Compensation nur auf die Temperaturschwankungen in A, aber nicht auf die in der U-Röhre D befindliche Luft. Diese Fehlerquelle kommt natürlicher Weise um so weniger in Betracht, je kleiner das in D befindliche Luftvolumen gegenüber dem in A befindlichen ist. Man benütze daher möglichst kleine und wohlgefüllte Absorptionsröhren!

Von Wichtigkeit ist noch ein anderer Umstand: Beim Verbinden der Absorptionsröhre mit dem Messapparate wird durch das Anstecken des Rohransatzes an das Kautschukschlauchstück eine Luftblase eingeschlossen, die selbst dann, wenn der Inhalt von A 100 cm^3 beträgt (was wohl im allgemeinen nicht der Fall sein wird), nicht ausser acht gelassen werden darf. Durch diese Luftblase wird der für die Luftfeuchtigkeit gefundene Werth zu klein ausfallen. Man muss daher die durchschnittliche Grösse dieser Luftblase zu ermitteln suchen und dieselbe zu dem für das Volumen des Wasserdampfes ermittelten Werth addiren. Correcter ist es jedoch, nachdem die Verbindung zwischen den Apparaten hergestellt ist, noch vor der Absorption des Wasserdampfes das Luftvolumen in A mit Hilfe des Compensators zu messen. Um dies zu ermöglichen, darf das Quecksilber in B sich nicht auf der obersten Marke befinden (oder aber in A nicht auf der untersten).

Um sich die erste Gasmessung zu ersparen, könnte man entweder eine andere Art der Verbindung anwenden an Stelle der Schlauchverbindung (z. B. einen konischen Schliff mit oder ohne Quecksilberdichtung) oder aber irgendwo an dem Apparate eine mit einem Glashahn versehene Tubulatur anbringen, durch welche zuerst das Einfüllen der zu untersuchenden Luftprobe und dann der Ausgleich mit dem Atmosphärendruck erfolgt. Noch correcter wäre es, zwischen den Messapparat und die Absorptionsröhre einen Dreiweghahn einzuschalten, welcher die doppelte Aufgabe hätte, den Messapparat und die Absorptionsvorrichtung so lange zu trennen, bis die Absorption selbst vorgenommen wird, und den Druck-

ausgleich mit dem Atmosphärendruck auf beiden Seiten zu ermöglichen. (Vgl. Fig. 118.)

In ähnlicher Weise lassen sich alle möglichen Absorptionsvorrichtungen, auch solche, bei denen höhere Temperatur zur Anwendung kommt, zwischen verschiedene Messvorrichtungen und Gaspipetten einschalten. Am einfachsten ist dieses Verfahren, wenn die Gasmessung nach der Methode der technischen Gasanalyse erfolgt. Die Druckmessung bei constantem Volumen und bei periodisch wechselndem Volumen ist für dasselbe weniger geeignet.

Ich behalte mir namentlich vor, dieses Verfahren für die Stickstoffabsorption und Stickstoffverbrennung (zur Trennung von Stickstoff und Argon) auszuarbeiten.

Die exacte Absorptionsanalyse durch Anwendung von flüssigen Reagentien in der einfachen Quecksilberpipette.

Obwohl dieselbe schon nach dem bisher Gesagten klar sein müsste, soll sie doch noch an einem besonderen Beispiel erläutert werden.

Fig. 114 stellt eine Verbindung des in Fig. 27 (S. 73) dargestellten Messapparates mit der in Fig. 107 abgebildeten Quecksilberpipette dar. Die Verbindungscapillare r wurde auf S. 190, Fig. 103 beschrieben. In der Absorptionskugel a der Pipette befindet sich über dem Quecksilber, wenn die Analyse eine exacte sein soll, nur eine geringe Menge von der Absorptionsflüssigkeit.

Handhabung: Nachdem man das zweischenkelige Messgefäss A—B mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt hat, wird der Vierweghahn h' (Fig. 70—73) auf die Stellung III (l. c.) gedreht und die Pipette mit dem horizontalen Ansatz des Hahnes durch die Verbindungscapillare r verbunden. Durch Heben des Druckgefässes b treibt man die Absorptionsflüssigkeit der Pipette durch die Capillare vorsichtig bis unmittelbar an den Schlüssel des Hahnes h' heran, worauf

man den Hahn p schliesst, das Quecksilberreservoir der Gaspipette senkt, das Druckgefäss D, welches vorher mit den beiden Schenkeln A und B zu gleicher Zeit verbunden wurde, hebt und den Hahn h' um 90° in Stellung IV (l. c.) dreht.



Fig. 114.

Wenn man nun p wieder öffnet, beginnt das Gas sofort aus dem Messgefäss in die Pipette überzutreten. Sobald alles Gas in die Pipette übergeführt ist, schliesst man den Hahn h', eventuell auch p und beschleunigt die Absorption durch Umschütteln der Pipette. Wenn man die Absorption als beendet ansieht, leitet man das Gas in dem Messapparat zurück und führt die Gasmessung mit Hilfe der Compensationsvorrichtung

aus, wie sie uns von dem I. Theile her bekannt ist. Dann führt man das Gas wieder in die Pipette a über, schüttelt wieder um und überzeugt sich nach dem Zurückführen in das Messgefäss durch eine neuerliche Gasmessung, ob die Absorption eine vollständige war. Auf diese Weise wird ein Gasbestandtheil nach dem anderen bei jedesmal gewechselter Pipette zur Absorption gebracht, und nach jeder Absorption die Volumsdifferenz gemessen, welche dem absorbirten Gasbestandtheile entspricht.

Anstatt nun die Pipette nach jeder Absorption zu wechseln kann man dieselbe auch nach dem vom Verfasser modificirten Vorgange von H. Drehschmidt[1]) mit dem Messgefäss in Verbindung lassen und nur das Absorptionsmittel in derselben wechseln. Dies bietet den Vortheil, dass man sich keine grössere Anzahl von Pipetten anzuschaffen braucht und Quecksilber spart. Dagegen ist es beim Wechseln des Absorptionsmittels häufig nothwendig, die Pipette zu reinigen

Eine derartige Anordnung ist in Fig. 115 dargestellt: Das Messgefäss A des vom I. Theile her bekannten Apparates (Fig. 12), in welchem die Gasmessung durch Bestimmung des Druckes bei periodisch wechselndem Volumen erfolgt, steht mit einer Quecksilberpipette D in Verbindung. Die Verbindungscapillare g besitzt eine capillare Tubulatur, welche durch ein mit dem Quetschhahn q versehenes Kautschukschlauchstück mit einer Capillare verbunden ist, die in eine darunter befindliche Schale s eintaucht welche auf dem Holzklotz K steht. Wenn die capillaren Ansatzröhren des Messapparates und der Quecksilberpipette nicht in gleicher Höhe stehen, so muss die mit der Tubulatur versehene Verbindungscapillare eine ähnliche geknickte Form besitzen wie in Fig. 103.

Handhabung: Nachdem man das zu untersuchende Gas in das Messgefäss A eingeführt und dann den Apparat in der eben beschriebenen Weise zusammengestellt hat, verfährt

[1]) H. Drehschmidt, Berl. Ber. XXI, 3242.

man folgendermassen: Man füllt die zunächst zur Verwendung kommende Absorptionsflüssigkeit in die Schale s ein und saugt bei geöffnetem Quetschhahn q (p muss ebenfalls geöffnet, h hingegen geschlossen sein) durch Senken des Quecksilberreservoirs b eine hinreichende Menge derselben in die Absorptionskugel a ein, worauf q wieder geschlossen wird. Nun stellt man durch den Hahn h die Verbindung mit der verticalen Ansatzröhre des Messgefässes her und treibt

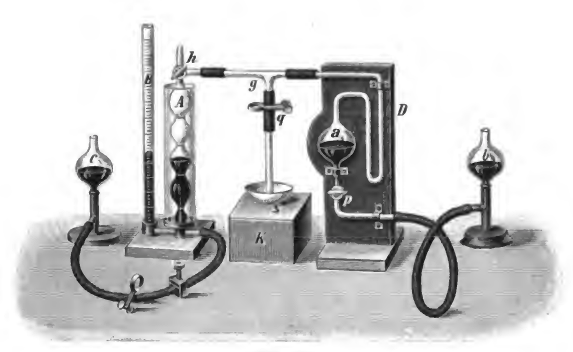


Fig. 115.

durch Heben von b die Absorptionsflüssigkeit bis unmittelbar an den Hahn h heran, worauf dieser wieder geschlossen und b gesenkt wird. Wenn man jetzt durch den Hahn h die Verbindung mit dem Messgefässe herstellt, beginnt das Gas sofort in die Absorptionskugel a hinüberzuströmen. Wenn die Druckregulirung mit Hilfe des Druckgefässes b nicht genügt, um alles Gas nach a hinüberzuleiten, kann man das Druckgefäss C zu Hilfe nehmen, jedoch vorsichtig, damit das Quecksilber nicht aus der Niveauröhre B hinausgetrieben wird!

Ich will nun annehmen, dass die erste Absorption vollendet ist und das Gas sich wieder in A befindet. Ich kann jetzt, ohne die Zusammenstellung des Apparates irgendwie zu ändern, das Absorptionsmittel in der Gaspipette wechseln und die zweite Absorption vornehmen, wobei man ganz ähnlich verfährt wie bei der ersten Absorption. Man stellt durch h die Verbindung mit der verticalen Ansatzröhre des Hahnes her, saugt die Absorptionsflüssigkeit in die Pipette zurück und schliesst den Hahn h. Hierauf hebt man das Quecksilberreservoir b und lässt bei geöffnetem Quetschhahn q die Absorptionsflüssigkeit in die Schale s ausfliessen. Nun füllt man etwas Wasser in die Schale ein zum Auswaschen der ersten Absorptionsflüssigkeit, und wenn das geschehen ist, diejenige Absorptionsflüssigkeit, welche jetzt zur Verwendung gelangen soll. Sowohl mit dem Wasser, als auch mit der zweiten Absorptionsflüssigkeit verfährt man genau so wie mit der ersten.

Das Auswaschen der Pipette braucht während des Verlaufes ein und derselben Gasanalyse nur ganz oberflächlich vorgenommen zu werden oder auch gar nicht, wenn das folgende Absorptionsmittel in genügendem Ueberschuss vorhanden ist. In vielen Fällen ist es ganz zwecklos, z. B. wenn auf Kalilauge pyrogallussaures Kali folgt.

Wenn jedoch eine Gasanalyse vollendet ist, dann muss am Schlusse derselben die Absorptionskugel sehr sorgfältig ausgewaschen werden, weil sonst bei der nächsten Gasanalyse solche Gasbestandtheile, welche erst später zur Absorption kommen sollten, gleich bei der ersten Absorption verschwinden können.

Ueber die Ausführung der Gasmessungen in diesem Apparat, welche ja im ersten Theil ausführlich beschrieben wurde, ist hier nichts Neues zu sagen.

Handhabung der zusammengesetzten Absorptionspipetten in Verbindung mit einer Messvorrichtung.

Fig. 116 stellt eine Versuchsanordnung vor, wie sie sich zur Untersuchung von Rauchgasen eignet. Da die Rauchgase gewöhnlich einen grossen Stickstoffgehalt besitzen, so ist eine solche Messvorrichtung gewählt, in welcher Volumina, welche weniger als 50⁰/v ausmachen, nicht messbar sind. (Siehe Messgefässe, S. 126.) Die zu absorbirenden Gasbestandtheile dürfen demnach nicht mehr als 50⁰/v betragen.

Beschreibung: Die Messvorrichtung A ist durch eine geknickte Capillare mit der zusammengesetzten Gaspipette B verbunden, welche sich von der in Fig. 105 dargestellten nur dadurch unterscheidet, dass die einzelnen Pipetten hier auf kleinen angeleimten Holzstückchen ruhen.

Das Messgefäss A ist eine Messröhre mit Reserveräumen (siehe diese), welche oben in den Zweiweghahn h (Fig. 68 und 69) endigt. Der linke Schenkel derselben besteht aus zwei erweiterten Räumen, von denen der untere 25⁰/v, der obere 50⁰/v fasst, während die Theilung des Scalenrohres 25⁰/v umfasst.

Handhabung: Bevor man das zu untersuchende Gas in das Messgefäss bringt, muss die Absorptionsflüssigkeit der einzelnen Pipetten bis zu den an dem capillaren Hals derselben angebrachten Marken derselben emporgezogen werden. Das Emporziehen erfolgt einfach dadurch, dass man bei geöffnetem Verbindungshahn die Wasserfüllung des Messgefässes ablaufen lässt, zu welchem Zweck die Niveauflasche N gesenkt werden muss, oder aber mit Hilfe des Druckballons K. Für gewöhnlich befinden sich jedoch die Absorptionsflüssigkeiten noch von der letzten Analyse her bei den betreffenden Marken, so dass man sich das Emporziehen derselben ersparen kann.

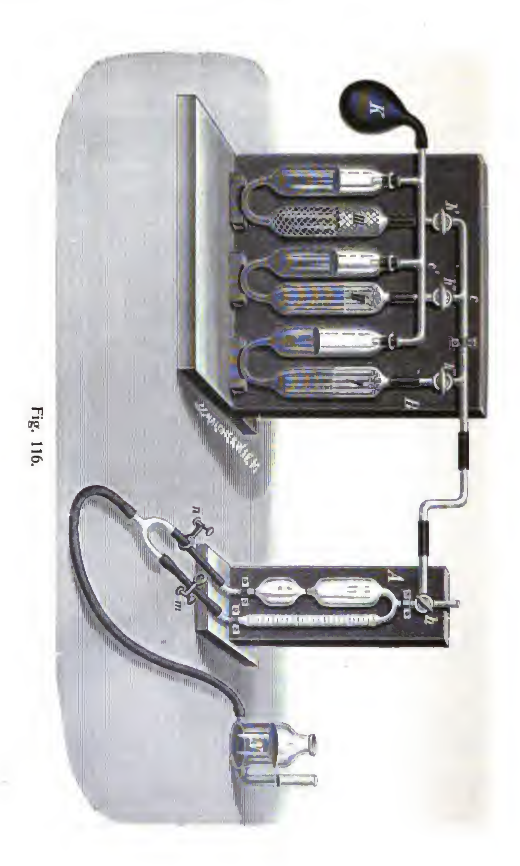


Fig. 116.

Nachdem man das zu untersuchende Gas in bekannter Weise in A abgemessen hat (S. 125), stellt man durch den Hahn h die Verbindung des Messgefässes mit der Verbindungscapillare her. Nun schreitet man zunächst zur Absorption der Kohlensäure, indem man das Gas in die mit Kalilauge gefüllte U-Röhre I überführt. Das geschieht in der Weise, dass man das Niveaugefäss N hebt und gleichzeitig den Hahn h' öffnet. Die Absorption kann dadurch beschleunigt werden, dass man durch wechselweises Heben und Senken von N das Gas zwischen der Messröhre A und der Absorptionspipette I hinüber und herüber wandern lässt. Wenn die Absorption beendet ist, wird das Gas in das Messgefäss übergeführt und die Messung vorgenommen, wie dies an Fig. 112 beschrieben ist. Nach dem Ueberführen in das Messgefäss muss die Kalilauge in I wieder bis zur Marke stehen und der Hahn h' geschlossen sein.

In derselben Weise absorbirt man den Sauerstoff in II und das Kohlenoxyd in III. Der nicht absorbirbare Gasrest, welcher gewöhnlich aus Stickstoff und Argon, bisweilen auch aus Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen besteht, wird als Restgas in Rechnung gestellt.

B_2. Apparate, bei denen die Mess- und Absorptionsvorrichtung in ständiger, unlöslicher Verbindung bleiben.

Bei der grossen Anzahl der in das vorliegende Capitel fallenden Apparate musste ich mir in der Beschreibung derselben eine ausserordentliche Zurückhaltung auferlegen. Denn die Mannigfaltigkeit der Apparate, die sich aus der Verbindung der Messvorrichtungen combiniren lassen, ist so gross, dass es schwer ist, bei der Beschreibung derselben Maass zu halten und die richtige Auswahl zu treffen. Aber gerade die Leichtigkeit, mit der man sich solche Apparate construiren kann, war ein Grund für mich, mich mit wenigen Beispielen zu begnügen.

Die Construction solcher Apparate lohnt sich nur für die Bestimmung von solchen Gasgemengen, deren Analyse im allgemeinen oder besonders in einem bestimmten technischen Betriebe sehr häufig auszuführen ist, insbesondere dann, wenn man den Apparat transportiren will, um die Analysen an Ort und Stelle auszuführen, anstatt die Gasproben in das Gaslaboratorium zu schaffen und die Analyse dort auszuführen, was freilich im allgemeinen nur auf Kosten der Genauigkeit geschehen kann. In allen anderen Fällen hingegen und für allgemeinere Zwecke bieten diese Apparate keinen besonderen Vortheil, weil ja auch bei den bisher beschriebenen Apparaten die Verbindung zwischen Messvorrichtung und Absorptionsvorrichtung nur einen sehr geringen Aufwand an Zeit und Mühe kostet, und weil man sich dadurch die grösste Freiheit in Bezug auf die Wahl der Mess- und Absorptionsvorrichtungen, welche man beliebig zusammenstellen kann, wahrt.

Zu den Gasgemengen, deren Analyse so wichtig ist und so häufig vorkommt, dass sie die Construction besonderer Apparate rechtfertigen, gehört in erster Linie die atmosphärische Luft für wissenschaftliche Zwecke und für technische Zwecke die Analyse der Rauchgase.

a) Apparate für Luftanalysen.

Die freie atmosphärische Luft ist ein Gasgemenge von nahezu constanter Zusammensetzung. Der Sauerstoffgehalt der Luft schwankt höchstens zwischen 20·85 und 20·95 %v, und selbst diese Differenz der Analysenresultate ist noch zum Theile auf Versuchsfehler zurückzuführen. Der Kohlensäuregehalt ist sehr gering. Nur der Wasserdampfgehalt ist etwas grösseren Schwankungen unterworfen.

Im Gegensatze zur freien atmosphärischen Luft ist die Zusammensetzung der Luft in geschlossenen Räumen oft ziemlich verschieden. In bewohnten Räumen tritt oft ein

Kohlensäuregehalt bis zu 1 °/v auf, in Bergwerken, Weinkellern etc. ist derselbe häufig noch bedeutend grösser.

Da nun nach einem im I. Theile wiederholt ausgesprochenen Grundsatz die graduirte Scala eines Gasmessgefässes zum Zwecke genauer Ablesungen nur so gross sein soll, dass sie den grössten Schwankungen in der Zusammensetzung des zu untersuchenden Gasgemenges gerade noch entspricht, so wird man für diese verschiedenen Luftarten verschiedene Apparate construiren u. zw.:

1. Apparate für meteorologische Luftanalysen. Unter denselben versteht man die Analyse der freien atmosphärischen Luft, wozu auch die Luft in den Strassen grosser Städte gerechnet wird. Die graduirte Scala dieser Apparate braucht nicht mehr als 0·2 °/v zu umfassen (wenn man von der Feuchtigkeitsbestimmung absieht). An die Genauigkeit dieser Apparate werden die allergrössten Ansprüche gestellt. Dieselbe muss mindestens auf 0·01 °/v reichen.

2. Apparate für hygienische Luftanalysen. Dieselben dienen zur Untersuchung der Luft in Schlaf- und Wohnräumen, Schulzimmern, Werkstätten u. s. w. und zur Controlle von Ventilationsanlagen. Die graduirte Scala des Messgefässes muss bei diesen Apparaten alle Gasmessungen innerhalb eines Intervalles von 1 °/v ermöglichen, da der Kohlensäuregehalt der Luft in einigermassen athembaren Räumen diese Grenze nicht überschreiten darf. Die Genauigkeit von Apparaten für hygienische Luftanalysen muss mindestens bis auf 0·05 °/v reichen, wenn dieselben einen praktischen Werth besitzen sollen, es ist aber eine noch grössere Genauigkeit erwünscht und auch leicht erreichbar.

3. Apparate für die Untersuchung von Grubenluft, Kellerluft etc. Die graduirte Scala umfasst 5 °/v. Bei solchen Apparaten braucht man nicht auf allzu grosse Genauigkeit Anspruch zu machen; doch ist eine Genauigkeit bis auf 0·05 °/v erwünscht.

Für alle drei Fälle kann man (abgesehen von den Apparaten mit getrennter Mess- und Absorptionsvorrichtung)

Apparate construiren, welche nur für die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes oder nur für die Bestimmung des Kohlensäuregehaltes oder für beide zu gleicher Zeit bestimmt sind. Bei hygienischen Luftanalysen wird man sich im Allgemeinen mit der Bestimmung des Kohlensäuregehaltes begnügen können, weil derselbe uns genügend Aufschluss über die Güte der Luft gibt. Der Sauerstoffgehalt der Luft ist in hygienischer Hinsicht ziemlich belanglos, wenn die Schwankungen desselben nicht ausserordentlich gross sind.

Ein Apparat für die Kohlensäurebestimmung bei hygienischen Luftanalysen.

Der in Fig. 117 abgebildete Apparat gestattet die Bestimmung der Kohlensäure in der Luft bis zu einem Gehalte von $1^0/v$, sodass er für hygienische Luftanalysen ausreicht. Andererseits ist aber die Exactheit der Kohlensäurebestimmung eine so grosse, dass der Apparat auch den Ansprüchen der meteorologischen Luftanalyse genügen kann.

Der ganze Apparat besteht aus der Verbindung einer Messvorrichtung mit einer einfachen Quecksilberpipette.

Die Messvorrichtung entspricht der Compensationsmethode der relativen Gasmessung mit Hilfe eines Tropfen-Differentialmanometers. (S. 59.) Sie besteht aus der zweischenkeligen Messröhre mit Reserveräumen A—B, welche durch ein Tropfen-Differentialmanometer mit dem Compensator C verbunden ist, und zwar wurde, da es sich hier um eine ausserordentliche exacte Methode handelt, ein sehr empfindliches Differentialmanometer (Fig. 22) gewählt.

Vor und nach der Kohlensäureabsorption, welche in der mit Kalilauge beschickten Quecksilberpipette D vor sich geht, wird die Luftprobe in dem zweischenkeligen Messgefässe A—B gemessen. Dasselbe fasst von der Marke m

einerseits und dem untersten Theilstrich des Schenkels B andererseits bis oben 50 cm³.



Fig. 117.

Das Scalenrohr B fasst von dem obersten Theilstrich der Scala bis zum untersten genau 0·25 cm³, d. i. 0·5%/v und ist mit 100 Theilstrichen versehen, so dass jeder Theil-

strich 0·0025 cm³, d. i. 0·005%/v beträgt. Die Hälfte des Abstandes zwischen zwei Theilstrichen und selbst ein Viertel lässt sich bei einiger Uebung noch ziemlich genau abschätzen. Da nun 1 mm für die Entfernung der einzelnen Theilstriche genügt, so braucht die ganze Scala nicht länger zu sein, als 10 bis 12 cm; doch kann man in Anbetracht der übrigen Dimensionen des Apparates der Scala eine Länge von 15 cm geben. Der innere Durchmesser des mit der Scala versehenen Schenkels B beträgt unter diesen Umständen etwas mehr als 1 mm. Das Scalenrohr B verläuft unten blind. Die zum Füllen desselben erforderliche Quecksilbermenge befindet sich in einem kurzen, dickwandigen, mit einem Glasstäbchen verschlossenen Schlauchstück unterhalb desselben und kann mit Hilfe der Klemmschraube a in die Höhe geschraubt werden. Diese Klemmschraube ist behufs ausgiebiger Klemmwirkung plattenförmig verbreitert.

Der Schenkel A, welcher dazu bestimmt ist, die Hauptmenge der zu untersuchenden Luft aufzunehmen, besitzt an seinem unteren Ende einen kleinen Kugelraum, welcher zwischen den Marken m und n 0·25 cm³ (im Maximum) fasst.

Der Gesammtinhalt des Scalenrohres B plus dem zwischen m und n gelegenen Kugelraum beträgt demnach 0·5 cm³, d. i. 1%/v, wie dies für Kohlensäurebestimmungen bei hygienischen Luftanalysen für gewöhnlich ausreichend ist. Uebrigens besteht keinerlei Hindernis, zu dem am unteren Ende des Schenkels A befindlichen kleinen Kugelraum noch einen oder mehrere hinzuzufügen, wie dies bei Fig. 118 der Fall ist.

Nachdem man die zu untersuchende Luft in das Messgefäss eingefüllt hat, stellt man sowohl in diesem als auch im Compensator den Druck der äusseren Atmosphäre her, indem man die Hähne h und d auf kurze Zeit öffnet und dann wieder schliesst. Das Einfüllen von Luftproben, welche in Glaspipetten eingeschmolzen sind, wird später an der Hand von Fig. 118 beschrieben werden.

Die zweite Gasmessung nach der Absorption der Kohlensäure erfolgt durch Vergleich des Druckes im

Messgefäss mit dem Drucke im Compensator. Es ist einleuchtend, dass man dadurch stets im Stande ist, den Einfluss der Temperaturschwankungen sowohl ausserhalb als auch innerhalb des Apparates zu eliminiren, wenn dieselben nur im Messgefässe und im Compensator gleichmässig vor sich gehen. Um dies zu bewirken, muss man die Wassermasse im äusseren Gefäss, welches die Haupttheile des Apparates umgibt, während der Messungen gehörig umrühren. Nach der Abmessung der zu untersuchenden Luftprobe dürfen die nach aussen führenden Hähne h und d natürlich nicht mehr geöffnet werden. Die nach der Kohlensäureabsorption abgelesene Volumsverminderung gibt den Kohlensäuregehalt direct in Hundertstel Volumprocenten an, und zwar mit ausserordentlich grosser Genauigkeit. Die abgelesene Volumsverminderung ist gleich der Summe der Volumsabnahmen in beiden Schenkeln A und B zusammengenommen.

Bei den Volumsablesungen wird der Quecksilbermeniscus jedesmal so eingestellt, dass der Luftdruck im Messgefäss genau gleich ist dem Druck im Correctionsrohr C. Diese Einstellung erfolgt in bekannter Weise derart, dass man zunächst den Quecksilbermeniscus in A auf eine der Marken m oder n einstellt und dann den betreffenden Theilstrich im Schenkel B aufsucht. Die Einstellung auf die betreffenden Marken in A erfolgt derart, dass man das Quecksilberreservoir E so weit hebt, bis der Quecksilbermeniscus in A und E ungefähr in gleicher Höhe steht. Dann wird der Hahn c geschlossen und die feinere Einstellung auf die nächst niedrigere Marke mit Hilfe der Schraube b vorgenommen. Hierauf wird das Quecksilberniveau in B eingestellt, indem man die Schraube a so lange dreht, bis der Index bei geöffnetem Hahn e seine normale Ruhelage einnimmt. Auf diese Weise wird die Luft im Messgefäss auf denselben Druck, welcher im Correctionsrohr herrscht, zurückgeführt.

Die Kohlensäureabsorption wird durch Ueberführen der Luft aus dem Messgefäss in die Quecksilberpipette

D bewirkt, indem man die beiden Schenkel des Messgefässes A und B mit Quecksilber füllt und so die Luft bei geöffnetem Hahne f aus denselben austreibt. Nach der Absorption muss die Kalilauge der Pipette wieder bis auf dieselbe Marke in der Nähe des Hahnes f zurückgeführt werden, auf welcher sie sich vor der Absorption befunden hat.

Die Gaspipette D selbst ist wie alle Pipetten für die exacte Gasanalyse der Hauptmenge nach mit Quecksilber gefüllt, über welchem sich 1 bis 2 cm³ 30procentiger Kalilauge befinden. Dieselbe wird durch das auf die Tubulatur g aufgesteckte Kautschukschlauchstück, welches für gewöhnlich durch ein Glasstäbchen[1]) verschlossen ist, eingefüllt, indem man zwischen das Glasstäbchen und die Tubulatur einen Quetschhahn einschiebt, das Glasstäbchen entfernt und durch einen Trichter ersetzt. Statt des Trichters könnte auch eine Pipette verwendet werden, oder aber durch einen Schlauch die Verbindung mit einer Bürette oder mit einer Saug- und Druckflasche hergestellt werden.

Nach dem Einfüllen wird das Glasstäbchen so eingesetzt, dass durch die Kalilauge ein hydraulischer Verschluss hergestellt wird, und gut verdrahtet. Denn da der Schlauch durch die Kalilauge schlüpfrig wird, so könnte es sonst geschehen, dass durch die Einwirkung des Druckes beim Ueberführen der Luft in die Pipette eine Verschiebung eintritt oder gar dass das Glasstäbchen herausgetrieben wird.

Auch sonst tritt bei dieser wie bei allen Kautschukverbindungen, wenn sie dem Drucke ausgesetzt sind, deutliche Deformation ein. Ich habe mich aber durch besondere Versuche überzeugt, dass bei Verwendung von dickwandigen, gut verdrahteten Kautschukschläuchen dieselben mit dem Eintritt des früheren Druckes wieder so vollständig in die frühere Lage zurückkehren, dass eine Volumsänderung nicht wahrnehmbar ist. Da nun bei diesem Apparate alle Messungen

[1]) Eine ausgezeichnete Methode, um derartige Verschlüsse herzustellen, wird von Bunsen angegeben. (Gasometrische Methoden, Braunschweig 1877, S. 161.)

bei dem gleichen Drucke vorgenommen werden, so erzeugen solche Verbindungen, welche aus gut verdrahtetem, starkwandigem Kautschukschlauch hergestellt sind, keinen Fehler. Die oben genannten Versuche wurden nur bis zu Druckdifferenzen von 400 mm gemacht, da grössere Druckdifferenzen für diesen Apparat nicht in Betracht kommen.

Da mir das Einfüllen der Kalilauge in die Quecksilberpipette D viel Kopfzerbrechen verursacht hat, und da auch die hier angewendete Lösung der Frage noch nicht als eine endgiltige betrachtet werden kann, so will ich Einiges von meinem früheren Gedankengang, bevor ich mich für den einfachsten Ausweg, nämlich für eine capillare Tubulatur entschied, mittheilen.

Es war klar, dass der Einführungsweg für die Kalilauge sich zwischen dem Messgefässe und dem Quecksilber der Pipette befinden muss. Zunächst wollte ich zu diesem Zweck den Hahn f durch einen Dreiweghahn ersetzen, welcher eine doppelte Aufgabe haben sollte, nämlich das Einfüllen der Kalilauge und den Druckausgleich mit der äusseren Luft; oder durch einen Zweiweghahn, welcher nur zum Einfüllen der Kalilauge dienen sollte. Da aber bei einem gefetteten Glashahn in Berührung mit Kalilauge immer eine gewisse Gefahr des Steckenbleibens besteht, so kann dieser Umstand je nach dem Temperament des Experimentators den ganzen kostspieligen Apparat bedrohen. Aus dem gleichen Grunde wollte ich auch keine mit einem Glashahn verschlossene Tubulatur anwenden. Etwas anderes ist die Anwendung eines Glashahnes bei dem Trichter, welcher mit der Tubulatur durch ein Kautschukschlauchstück verbunden wird, wie dies in Fig. 118 dargestellt ist; denn das Steckenbleiben dieses Hahnes bedeutet keine Gefahr für den ganzen Apparat. Später wollte ich die Tubulatur durch einen eingeriebenen Glaspfropfen mit Quecksilberdichtung verschliessen; schliesslich habe ich mich aber nach dem befriedigenden Ausgange der Versuche über die Deformation einer Kautschukverbindung dafür entschieden, die Tubulatur einfach durch ein Kautschuk-

schlauchstück mit Glasstöpsel zu verschliessen, oder aber durch einen Bunsen'schen Verschluss. (Vgl. die Anmerkung auf Seite 228.)

Es blieb nun nur noch die Frage, wo diese Tubulatur anzubringen sei. Wenn dieselbe oben angebracht ist wie bei Fig. 117, dann muss die Marke, auf welche die Kalilauge immer eingestellt wird, sich links von ihr befinden; denn wenn sie sich rechts davon in unmittelbarer Nähe des Hahnes f befindet, dann wird jedesmal beim Zurückführen der Luft in das Messgefäss eine kleine Luftblase bei der Tubulatur eingeschlossen, welche nicht immer genau gleich gross ausfällt und dadurch einen kleinen Fehler verursachen kann; das kleine Luftvolumen links vom Hahn hingegen, welches vor und nach der Absorption gleich gross ist, kann keinen merklichen Fehler verursachen. Wenn die Tubulatur aber unten oder seitlich angebracht ist wie bei Fig. 118, dann fällt dieser Einschluss einer Luftblase weg.

Die Operation des Einfüllens der Kalilauge braucht nicht häufig vorgenommen zu werden, denn 1 bis 2 cm^3 der zur Verwendung gelangenden starken Auflösung von Aetzkali reichen bei der geringen Menge von Kohlensäure, welche bei einer Analyse zur Absorption gelangt, für eine grosse Anzahl von Analysen aus. Andererseits ist aber die Quantität doch so gering, dass der Sauerstoff und Stickstoff, welche von derselben aufgenommen werden können, selbst bei den exactesten Analysen gar nicht in Betracht kommen kann.

Um die Absorption zu beschleunigen, befinden sich in der Pipette einige an beiden Seiten abgerundete Glasstäbe, oder besser dünnwandige, ziemlich weite Glasröhren, welche ebenfalls nicht scharfkantig sein dürfen. Um die Glasröhren vor dem Zerbrechen beim Transporte des Apparates zu schützen, pflegt man dieselben so dicht in die Pipette einzustecken, dass sie sich nicht bewegen können. Für sehr exacte Apparate ist dies jedoch kaum zulässig, denn ich habe beobachtet, dass dann zwischen das Glas und das Quecksilber beim Ueberführen der Luft keine Luftblasen eingeklemmt

werden, welche Anlass zu Fehlern geben können. Wenn Glasstäbe verwendet werden, so ist es schon deshalb nicht möglich, dieselben so dicht einzustecken, weil das durch dieselben verdrängte Volumen zu gross wäre.

Zur Erklärung der von mir angewendeten Form der Absorptionspipette möge noch Folgendes dienen: Der offene Schenkel derselben ist unten verengt, um möglichst wenig Quecksilber zu verwenden. Andererseits muss derselbe oben möglichst breit sein, damit beim Ueberführen der Luft in die Pipette kein grosser Quecksilberdruck zu überwinden ist; denn je schlanker er ist, desto höher steigt das Quecksilber beim Eintreten der Luft. Die Menge des im offenen Schenkel eingefüllten Quecksilbers muss so gross sein, dass der Ueberdruck desselben genügt, um die Kalilauge in der Verbindungscapillare des anderen Schenkels empor zu treiben. Andererseits soll aber auch nicht mehr Quecksilber eingefüllt werden als nöthig, weil sonst durch dasselbe bei unvorsichtiger Hantirung die Kalilauge leicht in das Messgefäss hinübergetrieben wird.

Der ganze Apparat ist sehr compendiös. Die Höhe desselben beträgt 45 bis 60 cm, die Länge der Scala zwischen m und n 12 bis 15 cm, der Inhalt des Messgefässes 50 cm^3. Man könnte auch ein bedeutend kleineres Messgefäss wählen, und dadurch würden auch die Absorptionspipetten und der Quecksilberverbrauch entsprechend verkleinert. Ein Inhalt von 20 bis 25 cm^3 würde schon für ziemlich exacte Apparate genügen. Doch sehe ich nicht ein, warum man sich in dieser Beziehung einen Zwang auferlegen soll, wenn dadurch weder das Gewicht, noch die äusseren Dimensionen des Apparates erheblich beeinflusst werden. Nur die Handhabung des Quecksilberreservoirs E wird bei einer geringeren Quecksilbermenge bedeutend bequemer.

Wie schon aus den Dimensionen des Apparates hervorgeht, ist derselbe leicht tragbar. Zum Zwecke des Transportes wird das Wasser in dem cylindrischen Gefäss, welches die Haupttheile des Apparates umgibt, durch den mit dem Quetsch-

hahn q versehenen Schlauch abgelassen und über den ganzen Apparat ein parallelepipedischer Holzkasten übergestülpt, welcher oben einen Schlitz für den Handgriff des Apparates besitzt.

Modificationen: Das Messgefäss kann nach dem im I. Theile ausführlich beschriebenen Principe der Messröhre mit Reserveräumen in verschiedener Weise abgeändert werden. Z. B. könnte der Kugelraum am unteren Ende von A ganz wegfallen, wobei das Scalenrohr B 1 $^0/_v$ umfassen müsste. Andererseits könnte man auch am unteren Ende von A eine *grössere Anzahl von kleinen Kugelräumen* anbringen, z. B. drei, von denen jeder 0·25 $^0/_v$ (eventuell etwas mehr) fasst, während das Scalenrohr ebenfalls 0·25 $^0/_v$ oder etwas mehr umfasst. Auch die Form des Differentialmanometers kann abgeändert werden, doch kommen hier nur *sehr exate Tropfen-Differentialmanometer* in Betracht. Auch eine andere Anordnung der Hähne kann stattfinden und zwei oder mehrere derselben durch Dreiweghähne ersetzt werden. *Eine sehr wichtige Modification,* welche ich lange in Erwägung gezogen habe, ohne in Anbetracht der Gründe für und wider zu einer Entscheidung gelangen zu können, besteht darin, dass man das Absorptionsgefäss D *ausserhalb des Wassercylinders,* der die Hauptheile des Apparates umgibt, anbringt, wie dies bei Fig. 119 der Fall ist. Der Vortheit einer derartigen Anordnung bestünde darin, dass man keinen so grossen Wassercylinder, durch welchen die Herstellung des Apparates schwieriger und kostspieliger wird, benöthigt. Am besten wäre es wohl, den grossen Glascylinder durch ein parallelepipedisches Glasgehäuse zu ersetzen, indem zwei parallele ebene Glasplatten an einen rechteckigen Holzrahmen (eventuell mit Messingverkleidung) dicht aufgekittet oder unter Vermittlung von Gummiringen durch Schraubenbänder oder Schraubenklammern dicht angepresst werden. Dies gilt besonders für complicirtere Apparate wie Fig. 117 und 119.

Anstatt das Scalenrohr unten blind verlaufen zu lassen, ist es wohl besser, dasselbe mit dem Quecksilberreservoir zu

verbinden (vgl. Fig. 27, 47, 48, 112 und viele andere), wie ich dies in einer demnächst erscheinenden Publication[1]) beschrieben habe.

Die wichtigste Modification besteht jedoch darin, dass man die Gasmessung nicht an dem zu untersuchenden Gase selbst, sondern an dem Vergleichsgase vornimmt (vgl. I. Theil, S. 77), wobei die Gasmessung entweder bei constantem Volumen oder bei periodisch wechselndem Volumen erfolgen kann. Der letztere Fall ist in Fig. 118 dargestellt.

Jeder der vier Kugelräume am unteren Ende des Messgefässes A zwischen den Marken a, b, c, d und e fasst 0·2°/v (im Maximum), während die correspondirende Scala des Compensators B ebenfalls 0·2°/v (Minimum) umfasst.

Vor dem Einfüllen der Luftprobe muss das in den Kautschukschlauch unterhalb der Pipette B befindliche Quecksilber mit Hilfe der Klemmschraube m bis zum obersten Theilstrich der Scala emporgeschraubt werden. Die zu untersuchende Luft wird durch Senken des Quecksilberreservoirs D bis zur Marke a eingefüllt und sowohl in A als auch in B der Druck der äusseren Atmosphäre hergestellt.

Nach der Absorption der Kohlensäure wird der Quecksilbermeniscus in A auf eine der Marken a, b, c, d oder e eingestellt und dann, nachdem durch die Hähne γ und δ die Verbindung zwischen A und B hergestellt ist, der Quecksilbermeniscus in der Scala von B mit Hilfe der Klemmschraube m so eingestellt, dass der Index des Differentialmanometers seine frühere Ruhelage einnimmt. Das Volumen der absorbirten Kohlensäure erhält man, indem man zu der abgelesenen Volumsverminderung in A die Volumsvermehrung in B einfach addirt.

---

[1]) Ist bereits erschienen: Zeitschr. f. Hygiene, 27 (1898), S. 111 bis 115. Der Gedanke, unterhalb des Correctionsrohres einen Kautschukbeutel anzubringen, in der Absicht, das Volumen derselben veränderlich zu machen, war wohl in diesem speciellen Falle kein besonders glücklicher. Besser wäre es wohl, zu diesem Zwecke das Correctionsrohr mit dem Quecksilberreservoir zu verbinden wie bei Fig. 28 und 40.



Fig. 118.

Diese Art der Berechnung ist zwar theoretisch nicht ganz correct, aber der Fehler liegt weit unter der Fehlergrenze der Beobachtungen, so dass eine genauere Berechnungsweise keinen Sinn hätte.

Das Einfüllen der zu untersuchenden Luft in das Messgefäss geschieht bei diesem Apparate ebenso

wie bei Fig. 117 und 119 im allgemeinen dadurch, dass man das Quecksilber einfach bei geöffnetem Hahne β aus dem Messgefäss ablaufen lässt, während α und γ geschlossen sind. Zu diesem Zwecke sind diese Apparate eben tragbar, um die Luftanalysen an Ort und Stelle vornehmen zu können. Wenn man jedoch die Luftproben einer Pipette, in welcher dieselben eingeschmolzen sind, entnimmt, so verfährt man nach U. Kreusler[1]) folgendermassen: Man bringt die Pipette E, in welcher sich die eingeschmolzene Luftprobe befindet, in einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder (in Fig. 118 ist die Quecksilberfüllung nicht angedeutet), in welchem dieselbe durch eine am Rande des Gefässes angebrachte Klemmvorrichtung niedergehalten wird, und bricht die untere Spitze der Pipette durch Aufstossen auf den Boden des Cylinders ab.

Die obere Spitze wird hierauf innerhalb des Schlauches abgebrochen und durch den Dreiweghahn p die Verbindung mit A hergestellt. Nachdem dann ein Theil der Luft in A eingeströmt ist, verbindet man A durch p mit der äusseren Luft und lässt das bisher eingetretene Luftvolumen nach aussen entweichen, um die früher im Verbindungsschlauch und in den Röhren vorhanden gewesene Luft zu verdrängen. Dann stellt man durch p wieder die Verbindung zwischen A und E her und lässt die zu untersuchende Luft bis zur Marke a eintreten, wobei immer die entsprechende Quecksilbermenge in den Cylinder nachgefüllt werden muss. Da durch dieses Quecksilber ein Ueberdruck erzeugt wird, so muss man vor der Absorption A wieder durch den Hahn p mit der äusseren Luft in Verbindung setzen, während man gleichzeitig durch den Dreiweghahn δ (Fig. 74—76) die Verbindung von B mit der äusseren Luft herstellt. Wenn die Luftprobe in E nicht in genügendem Ueberschuss vorhanden ist, so kann man, um nicht den ersten Theil derselben zu

[1]) U. Kreusler, citirt bei W. Hempel, gasanalytische Methoden, S. 294. Die hier beschriebene Versuchsanordnung ist mit der von Kreusler angebenen nicht vollständig identisch.

verlieren, die Schlauchverbindung vorher evacuiren, bevor man die Spitze der Pipette E innerhalb des Schlauches abbricht.

Ein Apparat für die Bestimmung des Kohlensäuregehaltes und des Sauerstoffs der Luft.

In ganz analoger Weise, wie dies oben für die Kohlensäurebestimmung beschrieben wurde, lassen sich auch Apparate construiren, welche nur für die Bestimmung des Sauerstoffs der Luft dienen. Da aber der Sauerstoffbestimmung immer die Absorption der Kohlensäure vorangehen muss, so ist es praktischer, die Sauerstoffbestimmung und die Kohlensäurebestimmung in einem einzigen Apparate zu vereinigen. Ein Beispiel hiefür ist in Fig. 119 gegeben.

Aus Gründen der technischen Herstellung befindet sich nicht der ganze Apparat, sondern nur die Messvorrichtung welche mit der in Fig. 33 dargestellten identisch ist, zur Erzielung einer gleichmässigen Temperatur in einem mit Wasser gefüllten Glascylinder. (Vgl. Seite 232.)

Die Absorptionsvorrichtung ist eine zusammengesetzte Quecksilberpipette und besteht aus der mit Kalilauge gefüllten Pipette D und der mit pyrogallussaurem Kali oder Phosphorstangen gefüllten Pipette E, welche beide durch einen umsponnenen Schlauch mit dem gemeinsamen Quecksilberreservoir F in Verbindung stehen. Zum Einfüllen des Absorptionsmittels besitzen beide Pipetten an ihrem unteren Ende eine Tubulatur. Der Dreiweghahn i (Fig. 74–76) ermöglicht es, jede der beiden Pipetten ohne einen schädlichen Raum mit dem Messgefäss A zu verbinden, wenn die Marken, bis zu welchen die Flüssigkeiten der Pipetten stehen, sich in unmittelbarer Nähe des Hahnes befinden. Die zwischen i und h befindliche Luft kann keinen Fehler verursachen, wenn sie noch von der letzten Analyse her von Sauerstoff und Kohlensäure befreit ist. Der Hahn h besitzt ein Kücken wie 84–87, während sich im Hahnmantel vier Rohransätze befinden wie bei Fig. 70–73. (Dieser Hahn könnte auch

durch einen einfachen Glashahn, der sich weiter rechts befindet, ersetzt werden.) Der Hahn m ist nicht unbedingt nöthig. Er ist nur vorsichtshalber da, damit nicht so leicht der Index aus dem Differentialmanometer herausgeschleudert werden kann.

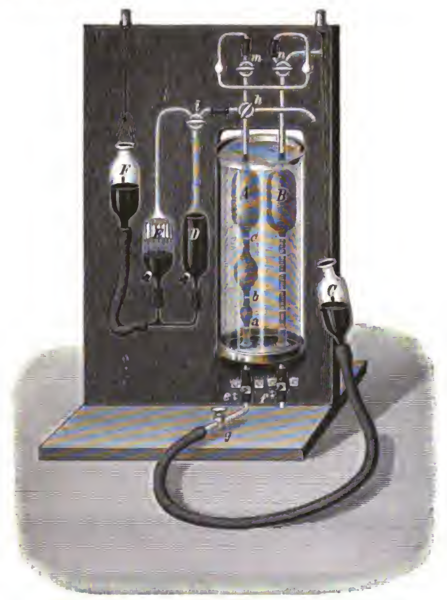


Fig. 119.

Die Gasmessungen erfolgen in bekannter Weise derart, dass das Quecksilber in A zu Beginn der Analyse auf die Marke a eingestellt ist, nach der Absorption der Kohlensäure entweder auf die Marke a oder auf b, nach der Absorption des Sauerstoffes auf die Marke c. Das Quecksilber

in B wird zu Beginn der Analyse auf den obersten Theilstrich der Scala eingestellt und nach den Absorptionen derart, dass in A und B der gleiche Druck herrscht. Das Volumen der absorbirten Gasbestandtheile ist ebenso wie bei Fig. 118 in grosser Annäherung gleich der Summe der Volumsverminderung in A und der Volumsvermehrung in B.

Die bisher beschriebenen Apparate ermöglichen noch keine vollständigen Luftanalysen; denn ein sehr wichtiger Bestandtheil der atmosphärischen Luft ist der Wasserdampf. Ich kann mich aber auf die Beschreibung weiterer Apparate für Luftanalysen nicht mehr einlassen. Man kann sich ja leicht vorstellen, dass bei Fig. 119 die Zahl der Pipetten zur Absorption des Wasserdampfes noch um eine vermehrt würde oder dass bei Fig. 117 und 118 noch eine Pipette für die Absorption des Wasserdampfes hinzukäme. Die letztere Combination ist namentlich für hygienische Luftanalysen von Bedeutung.

b) Apparate zur Analyse der Rauchgase.
(Apparate für die technische Gasanalyse.)

Der erste Apparat für die technische Gasanalyse mit vereinigter Mess- und Absorptionsvorrichtung stammt von M. H. Orsat (vgl. S. 164); man pflegt daher alle derartigen Apparate als Orsatapparate zu bezeichnen.

Da es sich bei diesen Apparaten mehr um rasche und bequeme Handhabung als um die Erzielung möglichst genauer Resultate handelt, so kommt für die Messvorrichtung in diesen Apparaten fast nur die Methode der technischen Gasanalyse (S. 16) in Betracht. Als Sperrflüssigkeit ist für gewöhnlich nur Wasser anzuwenden.

Ein solcher Apparat ist in Fig. 120 abgebildet. Derselbe besteht aus der Messröhre mit Reserveräumen A—B welche mit der in Fig. 106 abgebildeten zusammengesetzten Absorptionsvorrichtung in ständiger Verbindung steht.

Wie bereits auf S. 126 bemerkt, kommen für solche Apparate fast nur Gase mit hohem Stickstoffgehalt in Betracht; dementsprechend ist auch das Messgefäss construirt. Die Theilung des Scalenrohrs B umfasst 20 cm³, die beiden unteren Erweiterungen des Schenkels A fassen ebenfalls



Fig. 120.

20 cm³, während sich darüber noch ein Raum von 40 cm³ befindet. Kleinere Volumina als 40 cm³ sind demnach in diesem Apparate nicht messbar. Das von einem Wassermantel umgebene Messgefäss endigt oben in einen Zweiweghahn h', durch welchen es entweder mit der nach links zu den Absorptionspipetten führenden Capillare oder nach rechts hin mit der zur Gasquelle führenden verbunden werden kann.

Die Absorptionsvorrichtung unterscheidet sich von der in Fig. 106 dargestellten hauptsächlich dadurch, dass die a. a. O. mit h'' und h''' bezeichneten Hähne hier durch einen Dreiweghahn h''' ersetzt sind, wodurch der schädliche Raum verkleinert wird.[1])

Da die Rauchgase häufig Russ oder andere feste Bestandtheile enthalten, so ist es gut, dieselben vor der Analyse zu filtriren. Zu diesem Zwecke soll sich am Apparate selbst ein mit Glaswolle oder Baumwolle gefülltes U-Rohr befinden, welches mit dem rechten Rohransatz des Hahnes h' in Verbindung gebracht werden kann oder in ständiger Verbindung damit steht. Um diese U-Röhre vor dem Zerbrechen zu schützen, wird sie in einer Holzverschalung geborgen. Besser ist es aber, die Gase nicht direct der Gasquelle zu entnehmen, sondern sie zuvor in einem Gasometer aufzusammeln.

Der ganze Apparat ist in einem leicht tragbaren Holzkasten mit Handgriff untergebracht. Ueber die Handhabung desselben ist nach der Beschreibung auf S. 219 nichts neues mehr zu sagen.

Universalapparate für die technische Gasanalyse.

Die freundliche Aufnahme, welche der Orsat'sche Apparat in technischen Kreisen gefunden hatte, führte zu zahlreichen Bemühungen, die Anwendbarkeit desselben zu erweitern. Dieselben gipfelten schliesslich in dem Bestreben, Apparate zu construiren, welche ein gasanalytisches Laboratorium im kleinen darstellen sollten. Ein Beispiel dieser Art ist der von W. Thörner[2]) construirte Apparat, welcher ausser einer grossen Anzahl von Absorptionsgefässen und ausser allen Vorrichtungen für die Verbrennungs-

[1]) Vgl. Otto Bleier, Berl. Ber. XXIX, 260, 1761.
[2]) W. Thörner, Chem. Ztg. 1891, 768.

analyse mit Knallgasentwickler und Explosionspipette sogar galvanische Elemente mit einer Inductionsspirale dem Apparate einverleiben wollte. Wenn nun auch Thörner nicht ganz den richtigen Weg zur Lösung seiner Aufgabe eingeschlagen hat, so ist es doch nicht zweifelhaft, dass dieselbe lösbar ist. Es fragt sich nur, ob die Construction solcher Universalapparate, welche ein gasanalytisches Laboratorium im kleinen darstellen überhaupt wünschenswerth ist; und obwohl ich selbst mich längere Zeit mit der Construction von Apparaten, die noch über den Thörner'schen hinausgehen, beschäftigt habe, so bin ich doch schliesslich zu dem Resultate gelangt, diese Frage zu verneinen.

Im Gegensatze zu der älteren Auffassung verstehe ich jetzt unter einem Universalapparate für die technische Gasanalyse einen Apparat, in welchem nur die am häufigsten vorkommenden Gaspipetten mit der Messvorrichtung in ständiger Verbindung stehen, während ausserdem die Möglichkeit bestehen muss, noch beliebige andere Absorptions- und Verbrennungsvorrichtungen leicht und ohne einen Fehler zu verursachen, mit der Messvorrichtung zu verbinden.

Die hier gestellte Forderung wird dadurch erfüllt, dass die einzelnen Gaspipetten nicht mehr an einer gemeinsamen Verbindungscapillare hinter einander gereiht sind, sondern dass sie neben einander geschaltet sind, indem jede derselben durch eine besondere Capillare mit dem Messgefäss in Verbindung steht.[1]) Die verschiedenen Communicationen werden hergestellt durch den in Fig. 91 abgebildeten Vielweghahn.

An einer oder mehreren dieser neben einander geschalteten Verbindungscapillaren können wieder je nach Umständen mehrere Gaspipetten hinter einander angebracht werden.

---

[1]) Otto Bleier, Berl. Ber. XXX, 697; vgl. auch Berl. Ber. XXIX, 1761.

Die Grundform der Apparate nach diesem Typus ist in Fig. 121 dargestellt.[1])

Beschreibung: Die zum Schutze vor raschen Temperaturschwankungen mit einem Wassermantel umgebene Messröhre A wird an ihrem oberen Ende von dem Vierweghahn h (Fig. 91) abgeschlossen und fasst von ihrem

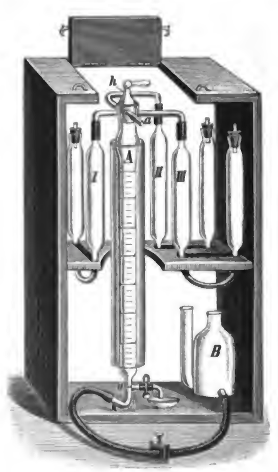


Fig. 121.

unteren Ende bis zum Schlüssel des Hahnes inclusive genau 100 cm^3, resp. 100 Theile. Sie ist mit Ausnahme des oberen kugelförmigen Theiles (30—40 cm^3) mit einer bis 0·2 cm^3 gehenden Theilung versehen. Der Nullpunkt der Theilung befindet sich am unteren Ende, dort, wo ein capil-

[1]) Diese Apparate sind durch ein österreichisches und durch ein amerikanisches Privilegium geschützt; das österr. Patent wird von dem Glasbläser Paul Haack in Wien, IX., Mariannengasse 2 ausgeübt.

larer Rohrstutzen T-förmig abzweigt. Ueber diesen Rohrstutzen wird ein Kautschukschlauchstück übergeschoben, welches mit einem Quetschhahn und einer Wasserauslaufspitze versehen ist, ganz so wie bei Fig. 2 (S. 22).

Von den vier, an den Mantel des Hahnes h angeschmolzenen Capillaren dient die eine a zum Einströmen des zu untersuchenden Gases, während die andern rechtwinklig nach abwärts gebogen und durch abgeschnittene Kautschukschlauchstücke mit den Gaspipetten I, II und III verbunden sind.

Die Gaspipetten selbst können verschiedene Form haben. In der Abbildung sind Orsat'sche Röhren gezeichnet. Im allgemeinen wird I zur Absorption der sauren Gase mit Kalilauge, II zur Absorption von Sauerstoff mit Phosphorstangen oder pyrogallussaurem Kali, III zur Absorption des Kohlenoxyds mit einer Kupferchlorürlösung gefüllt. Für besondere Zwecke können natürlicher Weise auch andere Combinationen getroffen werden.

Die Verbindung der Messröhre mit den Gaspipetten I, II und III wird bewerkstelligt, indem man den Hahn h um je 90° immer in demselben Sinne dreht. In den dazwischen liegenden Stellungen bewirkt derselbe einen vollständigen Verschluss der Messröhre und der Pipetten. Zum Ueberfluss kann noch an jeder der Gaspipetten oder an einer derselben ein besonderer Glas- oder Quetschhahn angebracht werden; dies ist aber nicht nothwendig.

Dieser ganze Apparat befindet sich in einem tragbaren, vorne und rückwärts durch Schiebthüren verschliessbaren Holzkasten. Im Deckel desselben ist, wie aus der Zeichnung ersichtlich, ein rechteckiges Stück ausgeschnitten und kann in einem Scharnier nach rückwärts aufgeklappt werden, um den Hahn h leichter zugänglich zu machen. An der einen Holzwand befindet sich in einer Holzverschalung eine U-Röhre, die zum Filtriren der Gase dient. (Vgl. S. 240.) Zum Aufbewahren von Quetschhähnen, Verbindungscapillaren, Schlauch-

stückchen etc. kann unterhalb der Gaspipetten eine kleine Schublade angebracht werden.

Handhabung des Apparates: Zunächst wird die Flüssigkeit der verschiedenen Gaspipetten mit Hilfe des Niveaugefässes B bis dicht an den Hahn h angesaugt; nur soll die Kalilauge das Kücken desselben nicht benetzen, weil sie sonst das Schmiermittel angreift. Sodann stellt man durch h die Verbindung mit dem capillaren Rohransatz a her, füllt durch Heben des Niveaugefässes B (vgl. Fig. 56) die Messröhre A und die Capillare a mit Wasser und verbindet die letztere mit der Gasquelle. Nachdem nun die automatische Gasabmessung vorgenommen worden ist, genau so wie sie auf S. 20 ff. beschrieben wird, schreitet man zur Absorption der einzelnen Gasbestandtheile. Indem man den Hahn h um je 90° dreht, wird die Communication der Messröhre mit den einzelnen Gaspipetten, in welche das Gas aus der Messröhre übergeführt wird, hergestellt.

Soll die Analyse nun noch weiter fortgesetzt werden, so füllt man, während das Gasgemenge sich noch in III befindet, die Capillare a mit Wasser und verbindet dieselbe mit der nun zur Verwendung kommenden Gaspipette. Die Analyse wird nun so fortgesetzt, als ob die Messröhre A eine einfache Gasbürette wäre.

Der »Universalapparat« lässt sich selbstverständlich durch Verwendung verschiedener Messgefässe und Absorptionsvorrichtungen beliebig modificiren und den verschiedensten Zwecken anpassen. Eine besonders compendiöse Form kann man erhalten durch die Anwendung einer Messröhre mit Reserveräumen wie bei Fig. 120, oder bei Verwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit durch die Druckmessung bei periodisch wechselndem Volumen.

II. Bestimmung der Gase auf dem Wege der Verbrennung.

(Verbrennungsanalyse.)

Diejenigen Gasbestandtheile, für welche man noch kein geeignetes Absorptionsmittel gefunden hat, führt man auf dem Wege der Verbrennung in absorbirbare Verbindungen oder in Verbindungen von anderem Aggregatszustande über. Aus dem Betrage der hierbei eingetretenen Contraction oder durch nachträgliche Absorption der in den meisten Fällen als Verbrennungsproduct auftretenden Kohlensäure oder durch Bestimmung des nach der Verbrennung verbliebenen Sauerstoffüberschusses erfährt man das Volumen der fraglichen Gasbestandtheile. Das bei den meisten Verbrennungen entstehende Wasser nimmt bei Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit kein Volumen ein, wenn das Gas schon vor der Verbrennung mit Wasserdampf gesättigt war. Bei Verwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit muss eine kleine Correction für das Volumen des gebildeten Wassers vorgenommen werden.

Unter den wichtigeren Gasen gibt es nur zwei, für welche wir kein in der Kälte wirkendes, geeignetes Absorptionsmittel besitzen und welche daher auf dem Wege der Verbrennung bestimmt werden müssen, nämlich Wasserstoff und Methan. Da aber die Verbrennungsanalyse die absorptiometrischen Methoden in vielen Fällen in Bezug auf die Genauigkeit übertrifft oder ihnen mindestens gleichkommt, so kann man die Verbrennungsmethoden bei exacten Gasanalysen auch auf viele andere Gase ausdehnen, z. B. auf Sauerstoff, Schwefeldioxyd, Kohlenoxyd u. s. w. Ausserdem bietet die Verbrennungsanalyse die einzige Möglichkeit für die quantitative Trennung der Kohlenwasserstoffe, indem man nach Bunsen alle brennbaren Gase zu gleicher Zeit verbrennt und den Antheil der einzelnen Gase an der Verbrennung durch Rechnung findet.

Im allgemeinen ist jedoch die absorptiometrische Methode vorzuziehen und jede Einschränkung der Verbrennungsanalyse zu Gunsten der Absorptiometrie bedeutet einen Fortschritt für die Gasanalyse.

Die Verbrennung ist die älteste Methode der Gasanalyse, u. zw. hat man dieselbe früher mit Vorliebe auf dem Wege der Verpuffung explosionsartig ausgeführt. (Volta'sche Explosionsmethode oder Eudiometrie im engeren Sinne.) Unter der Verpuffung versteht man die plötzliche Vereinigung zweier oder mehrerer gemengter Gasbestandtheile unter einer charakteristischen Lichterscheinung, welche man durch einen elektrischen Funken einzuleiten pflegt. Doch kann man sich auch einer anderen Wärme- oder Lichtquelle bedienen. (Vereinigung von Chlor und Wasserstoff.)

Man lernt es sehr bald nach der Feuererscheinung zu beurtheilen, ob die Verbrennung eine vollständige ist oder nicht. Bei unvollständiger Verbrennung kann man das Fortschreiten der Lichterscheinung durch das Gasgemisch mit dem Auge verfolgen. Eine Detonation tritt bei der Verpuffung für gewöhnlich nicht ein, wenn das Gefäss nicht zertrümmert wird.

Der Hauptvertreter der Verpuffungsmethode in jüngerer Zeit ist Bunsen. Obwohl noch in jüngster Zeit W. Hempel[1]) diese Methode in einer den modernen Anforderungen an die Bequemlichkeit entsprechenden Weise modificirt hat, dürfte dieselbe doch in nicht allzu langer Zeit gänzlich vom Schauplatze verschwinden.

An ihre Stelle werden immer mehr und mehr die Methoden der langsamen Verbrennung treten. Das älteste Beispiel dieser Art ist jener berühmte Versuch von Lord Cavendish, durch welchen er vor mehr als 100 Jahren den Stickstoff der Luft quantitativ von Argon trennte, indem er drei Wochen hindurch einen elektrischen Funken durch ein Gemisch von Luft und Sauerstoff durchschlagen liess. Nur die geringe Stärke der damaligen Elektrisirmaschinen ver-

[1]) W. Hempel, Gasanalytische Methoden, Braunschweig 1890, 101.

hinderte ihn, den Versuch im grösseren Maassstabe zu wiederholen und so die Natur des Argons als eines von Stickstoff verschiedenen Gases festzustellen. Erst in jüngster Zeit haben Lord Rayleigh und W. Ramsay den Versuch von Cavendish mit ihren modernen Hilfsmitteln wiederholt und sind zu den Resultaten gelangt, welche zu erreichen seinerzeit für Cavendish unmöglich war.

Diese Art der langsamen Verbrennung, welche auf der continuirlichen Einwirkung eines elektrischen Funkens auf ein Gasgemenge beruht, ist im allgemeinen die umständlichste und unbequemste. Weit bequemer ist es, die Verbrennung durch erwärmte Metalle und Metalloxyde einzuleiten.

Metalloxyde verwendet man bisweilen, um den zur Verbrennung benöthigten Sauerstoff in fester Form und nicht in gasförmigem Zustande einzuführen. So z. B. kann man eine mit Kupferoxyd gefüllte Glasröhre zwischen eine Gaspipette und ein Gasmessgefäss einschalten und das zu verbrennende Gasgemenge durch diese Röhre hin- und zurückströmen lassen, während das Kupferoxyd zum Glühen erhitzt wird. Ueber die Versuchsanordnung vgl. S. 210–214.

An Stelle des Kupferoxyds könnte man vielleicht (?) mit Vortheil Quecksilberoxyd oder ein Gemisch von Silberoxyd und Silbersuperoxyd verwenden, welch' letzteres nur schwach erwärmt zu werden braucht.

Im allgemeinen aber eignet sich diese Methode mehr für die gewichtsanalytische Gasanalyse als für die volumetrische Gasanalyse. Bei der letzteren ist es besser, den zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoff in gasförmigem Zustande zuzuführen und zur Einleitung der Verbrennung die katalytische Wirkung erwärmter Metalle zu benützen; den ersten erfolgreichen Versuch dieser Art hat M. H. Orsat[1]) gemacht, indem er zur Verbrennung von Methan eine Platinröhre, welche durch eine kleine Flamme von aussen erwärmt wird, verwendete. Seine Methode, welche für die

[1]) M. Orsat, Note sur l'analyse industrielle des gaz. Paris 1877.

Gasanalyse von der grössten Bedeutung geworden ist, wurde später von H. Drehschmidt[1]) und Cl. Winkler[2]) nur unwesentlich verbessert.

Statt der Erwärmung durch eine Flamme kann man auch den elektrischen Strom als Wärmequelle benützen, indem man durch denselben einen Platin- oder Palladiumdraht zum Glühen bringt. Diese ursprünglich nur für die Methanverbrennung bestimmte Methode stammt von I. Coquillion[3]) und hat besonders in der Modification von Cl. Winkler[4]) weite Verbreitung gefunden. Im folgenden soll dieselbe an einem Gasgemenge, welches aus Stickstoff, Wasserstoff und Grubengas besteht, ausführlich beschrieben werden.

Die Versuchsanordnung, welche aus Coquillion's Grisoumeter und aus Cl. Winkler's Apparat zur Methanbestimmung[4]) hervorgegangen ist, ist in Fig. 122 dargestellt. Die bereits von früher her bekannte Messvorrichtung A (Fig. 47, S. 124) ist durch die Verbindungscapillare c mit der Verbrennungspipette B verbunden. Diese Verbrennungspipette besteht aus dem tubulirten Glasgefäss a, welches durch einen Gummischlauch mit dem Druckgefäss b communicirt. Das Holzgestell, an welchem a mit Hilfe von Messingbändern befestigt ist, steht auf dem viereckigen Holzklotz K. In die Tubulatur der Pipette sind mittelst doppelt durchbohrten Kautschukstopfens zwei Glasröhren eingesetzt, innerhalb deren sich zwei als Elektroden dienende Messingdrähte befinden, die unten mit den Zuleitungsdrähten einer Tauchbatterie in Verbindung gesetzt werden können. Oben sind dieselben durch eine Spirale aus dünnem Platin- oder Palladiumdraht verbunden, der sich durch Zuleitung eines genügend starken Stromes ins Glühen versetzen lässt. (An Stelle der in Glasröhren befindlichen Messingdrähte können

[1]) H. Drehschmidt, Berl. Ber. XXI, 3245.
[2]) Cl. Winkler, Lehrb. d. techn. Gasanalyse, Freiberg 1892, S. 164.
[3]) I. Coquillion, Compt. rend. 1877, T. 84, 458.
[4]) Cl. Winkler, Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1889, 286; Lehrb. d. techn. Gasanalyse, 154.

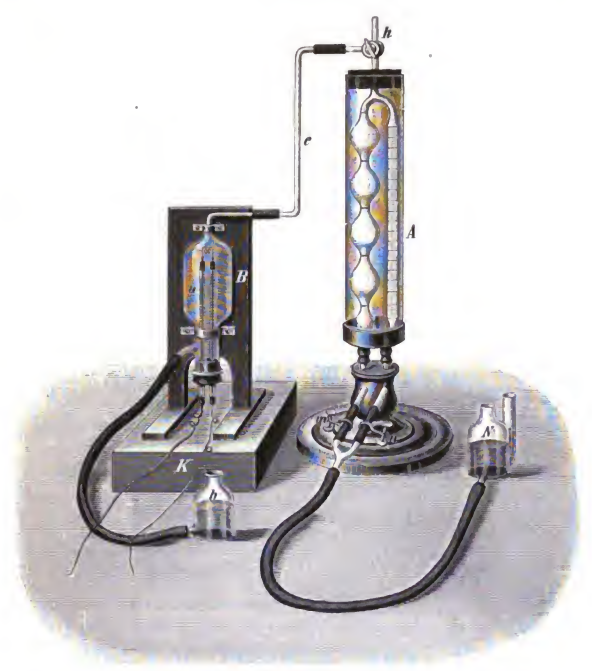


Fig. 122.

auch zwei starke Messingstifte direct in die Bohrung des Kautschukstopfens eingesetzt werden.)

Die Verbrennung kann nun entweder mit reinem Sauerstoff oder mit atmosphärischer Luft ausgeführt werden.

a) Verbrennung mit Sauerstoff: Das zu untersuchende Gas, welches, wie oben angenommen wurde, nur noch aus Stickstoff, Wasserstoff und Grubengas

besteht, muss zunächst mit einer hinreichenden Menge Sauerstoff gemischt werden. Bestände der zu verbrennende Gasbestandtheil blos aus Wasserstoff, so müsste der zugesetzte Sauerstoff mindestens die Hälfte seines Volumens betragen, um für die vollständige Verbrennung auszureichen, da das Wasserstoffknallgas aus zwei Theilen Wasserstoff und einem Theil Sauerstoff besteht. ($2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2\,O$.) Bestände das zu untersuchende Gasgemenge hingegen blos aus Grubengas, so müsste der zugesetzte Sauerstoff das Doppelte seines Volumens betragen, denn Methanknallgas besteht aus einem Theil Methan und zwei Theilen Sauerstoff nach der stöchiometrischen Gleichung $CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2\,O$. Wenn wir nun von vorneherein gar keinen Anhaltspunkt für das Verhältnis, in welchem der Methangehalt zu den übrigen Gasen steht, besitzen, so müssen wir, gerade so, als ob das Gasgemenge blos aus Methan und Stickstoff bestände, das Doppelte seines Volumens an Sauerstoff zusetzen, wenn derselbe für die Verbrennung vollständig ausreichen soll. Wenn wir hingegen wissen, dass der Stickstoff und der Wasserstoff gegenüber dem Grubengase überwiegt, so werden wir nur das gleiche Volumen Sauerstoff oder weniger zusetzen, weil ein unnöthig grosser Zusatz eines Gases, welches vielleicht doch nicht ganz rein ist, für die Genauigkeit der Analyse nicht von Vortheil ist und auch die Verbrennung verzögert.

Da der zugesetzte Sauerstoff auch noch in der Messröhre Platz finden soll, so darf das zu untersuchende Gasgemenge, welches gewöhnlich den Schluss einer Gasanalyse nach der Bestimmung der absorbirbaren Gase bildet, in derselben keinen zu grossen Raum einnehmen. Wenn das Volumen derselben zu gross ist, so führt man einen Theil des Gases vorläufig in eine Quecksilberpipette über und hebt dasselbe für eine eventuelle Wiederholung der Verbrennung auf. Eine solche Controllebestimmung ist sehr angezeigt, denn ein Fehler am Schlusse der Analyse würde eine Wiederholung der ganzen Analyse einschliesslich der Absorptionen bedingen.

Wenn man nun auf Grund dieser Erwägungen die richtige Menge Sauerstoff zugesetzt und das zu untersuchende Gasgemenge sowohl vor als auch nach dem Sauerstoffzusatz gemessen hat, so führt man dasselbe in die Verbrennungspipette über, um durch Umschütteln eine gleichmässige Mischung des Gasgemenges zu erzielen. Hierauf schliesst man den Strom und lässt das Gas solange an der glühenden Platinspirale vorüber in die Messröhre und dann wieder in die Pipette zurückwandern, bis keine Volumsverminderung mehr messbar ist. Man kann das Gas auch so lange ruhig in der Pipette lassen, bis die Verbrennung vollendet ist; denn durch das Herüber- und Hinüberführen des Gases wird die Verbrennung nicht beschleunigt. In zwei Minuten ist dieselbe gewöhnlich beendet wenn das Verhältnis der Gasbestandtheile kein sehr ungünstiges ist.

Während dieser Operation verbrennt der sämmtliche Wasserstoff zu Wasser und der sämmtliche Kohlenstoff zu Kohlensäure, wenn der Sauerstoff im Ueberschuss vorhanden war. Wenn sich das Gas dann wieder in der Messvorrichtung befindet, wird die Verbindung mit der Pipette gelöst und nach der Abkühlung das Volumen bestimmt. Hierauf verbindet man die Messvorrichtung mit einer Kalipipette zur Bestimmung der etwa gebildeten Kohlensäure und schliesslich noch mit einer mit Phosphorstangen oder mit pyrogallussaurem Kali gefüllten Pipette, um sich zu vergewissern, ob der Sauerstoff thatsächlich im Ueberschuss vorhanden war. Aus der Menge der gebildeten Kohlensäure erfährt man zunächst den Methangehalt des zu untersuchenden Gasgemenges, denn nach der schon oben erwähnten Gleichung $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$ ist das Volumen der gebildeten Kohlensäure gleich dem ursprünglichen Volumen des Methans. Wenn nun dieser Gleichung entsprechend der Kohlensäuregehalt ein Drittel der nach der Verbrennung eingetretenen Contraction beträgt, so bedeutet dies, dass sich in dem zu untersuchenden Gasgemenge kein anderes brennbares Gas als Grubengas befunden hat. Wenn hingegen

gar keine Kohlensäure nachzuweisen ist, so ist das ein Beweis, dass der brennbare Gasbestandtheil reiner Wasserstoff war. In diesem Falle muss man die bei der Verbrennung eingetretene Contraction mit 2/3 multipliciren, um den ursprünglichen Wasserstoffgehalt zu finden. In allen anderen Fällen wird derselbe folgendermassen berechnet: Die Verdopplung des Kohlensäurevolumens ergibt den Betrag der durch die Verbrennung des Methans eingetretenen Contraction, und der nach Abzug dieser von der Gesammtcontraction verbleibende Rest das durch die Verbrennung des Wasserstoffes verschwundene Volumen. Um nun den Wasserstoffgehalt zu finden, muss man diesen Rest mit 2/3 multipliciren.

Dies ist die gebräuchliche Methode der Berechnung des Wasserstoffes und Methans, wenn dieselben durch gemeinsame Verbrennung bestimmt werden[1]). Sie besitzt den Mangel, dass die Bestimmung der Kohlensäure in Folge ihrer Löslichkeit nicht sehr genau ausfallen kann, wenn in der Verbrennungspipette Wasser als Sperrflüssigkeit verwendet wird. (Die Sperrflüssigkeit des Messgefässes verursacht in Folge ihrer geringen Oberfläche einen etwas kleineren Fehler.) Wenn man daher nicht Quecksilber als Sperrflüssigkeit verwenden will, so wird man besser thun, nicht die bei der Verbrennung erzeugte Kohlensäure, sondern den zur Verbrennung verbrauchten Sauerstoff zum Ausgangspunkte der Berechnung zu machen. Das verbrauchte Sauerstoffvolumen lässt sich aus der Differenz des eingeführten Sauerstoffes und des nach der Verbrennung noch verbliebenen Sauerstoffrestes leicht bestimmen.

Bezeichnen wir nun die durch die Verbrennung eingetretene Contraction einschliesslich der absorbirten Kohlensäure mit C, den zur Verbrennung verbrauchten Sauerstoff mit O, das Volumen des zu bestimmenden Grubengases mit $\widehat{CH_4}$ und das Volumen des zu bestimmenden Wasserstoffes mit H, so gelten folgende Gleichungen:

---

[1]) Cl. Winkler, Lehrb. d. techn. Gasanalyse. S. 142.

$$C = H + \widehat{CH_4} + O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1.)$$

Denn die Contraction ist gleich der Summe der verbrannten Gase und des zur Verbrennung verbrauchten Sauerstoffes und

$$O = \frac{H}{2} + 2\,\widehat{CH_4} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2.)$$

Daraus ergibt sich folgende Rechnung:

$$C = H + \widehat{CH_4} + O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1.)$$

$$2\,O = H + 4\,\widehat{CH_4} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2.)$$

$$C - 2\,O = O - 3\,\widehat{CH_4}$$

$$\widehat{CH_4} = \frac{3\,O - C}{3} = O - \frac{C}{3}$$

$$H = \frac{4\,C - 6\,O}{3} = \frac{4}{3}C - 2\,O.$$

Wie man sieht, ist diese Berechnungsweise ungefähr ebenso einfach, wie die oben beschriebene Berechnung aus der Kohlensäureabsorption. Dieses Verfahren unterscheidet sich demnach von dem gebräuchlichen, welches oben beschrieben wurde, nur dadurch, dass man hier nach der Kohlensäureabsorption noch eine Bestimmung des Sauerstoffrestes vornehmen muss. Wenn man aber bedenkt, dass man einerseits auch bei dem gebräuchlichen Verfahren am Schlusse eine Sauerstoffabsorption vornehmen soll, um sich zu vergewissern, dass der Sauerstoff im Ueberschuss vorhanden war, und dass andererseits bei meinem Verfahren eine Ablesung der Contraction vor der Absorption der Kohlensäure gar nicht nöthig ist, so dass man die Absorption der Kohlensäure vornehmen kann, bevor noch das Gas sich von der Verbrennung abgekühlt hat, so sieht man, dass das hier vorgeschlagene Verfahren mindestens ebenso rasch auszuführen ist, wie das gebräuchliche.

Es ist mir nicht bekannt, ob dasselbe in der technischen Gasanalyse schon praktische Anwendung findet. Doch ist der Gedanke so naheliegend, dass ich es für sehr wahrscheinlich

halte. Sicher ist jedenfalls, dass bei Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit die gebräuchliche Methode der Berechnung aus dem durch die Verbrennung erzeugten Kohlensäurevolumen zu keinen verlässlichen Resultaten führen kann.

b) Verbrennung mit Luft: Die Bequemlichkeit der Methode, die atmosphärische Luft als Sauerstoffquelle zu benützen, springt in die Augen. Da der Sauerstoffgehalt der Luft nur 1/5 des Gesammtvolumens beträgt, so muss man zur Verbrennung der Luft ein fünfmal so grosses Volumen zusetzen, als Sauerstoff nöthig wäre; also zur Verbrennung von Wasserstoff das $\frac{5}{2}$ fache des Wasserstoffvolumens; zur Verbrennung von Grubengas das zehnfache Volumen des zu verbrennenden Grubengases. Wenn nun eine so grosse Luftmenge neben dem zu untersuchenden Gase in der Messröhre Platz finden soll, so kann die Menge des letzteren nur eine geringe sein, worunter naturgemäss die Genauigkeit der Analyse leiden muss, wenn die Gasmessung nicht nach einer exacten Methode erfolgt. Geringer ist der Fehler, der dadurch entsteht, dass die Zusammensetzung der Luft nicht ganz constant ist. Die Berechnung ist bei der Verbrennung mit Luft natürlich ganz dieselbe wie bei der Verbrennung mit Sauerstoff.

Da die grosse Menge des beigemengten Stickstoffes abkühlend wirkt, so ist eine Explosion bei der Verbrennung mit Luft nicht zu befürchten. Bei der Verbrennung mit Sauerstoff hingegen sollen folgende Vorsichtsmassregeln beobachtet werden: Vor allem soll der Strom geschlossen werden, bevor noch die Platinspirale frei ist. Sobald dieselbe mit dem brennbaren Gase in Berührung kommt, geräth sie in helles Weissglühen. Man unterbricht jetzt das Ueberführen des Gases in die Pipette auf kurze Zeit und setzt es dann langsam fort. Ferner ist zu beachten, dass das Gas nicht unter Ueberdruck in die Pipette hineingedrückt, sondern in dieselbe eingesaugt werden soll, also nicht durch Heben des Niveaugefässes N (Fig. 122), sondern durch Senken von b.

Aber selbst, wenn eine Verpuffung eintritt, so ist dieselbe ganz harmlos, da durch das Niveaugefäss b der Druckausgleich ermöglicht wird.

Um sich die Anschaffung einer besonderen Verbrennungspipette zu ersparen, kann man sich der in Fig. 123 abgebildeten Vorrichtung bedienen, welche ich seinerzeit[1]) in vielleicht nicht sehr zutreffender Weise als Explosionscapillaren bezeichnet habe. Dieselben werden ebenso wie eine Verbindungscapillare zwischen einer Messvorrichtung und einer Gaspipette eingeschaltet, worauf die Verbrennung

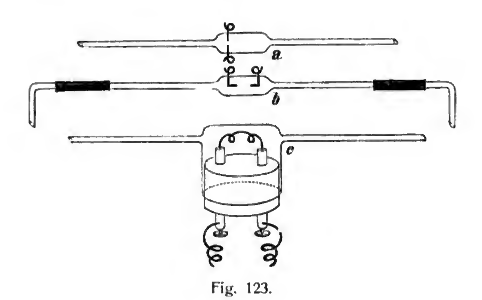


Fig. 123.

so ausgeführt wird wie bei der Verbrennungspipette. Auch diese Vorrichtungen verfolgen den Zweck, die Gasverbrennung ruhig, ohne Verpuffung durchzuführen.

Selbst reines Wasserstoff-Knallgas kann man mit Hilfe der in Fig. 123 a und b abgebildeten Verbrennungscapillaren in beliebiger Quantität ohne Explosionsgefahr zur Verbrennung bringen, indem man dasselbe durch die Capillare durchleitet, während zwischen den beiden Platindrähten fortwährend ein elektrischer Funke überspringt. Die Fortpflanzung der Verbrennung von der kleinen Verbrennungs-

[1]) Berl. Ber. XXX, 700.

zelle zur Hauptmenge des Knallgases wird durch die enge Verbindungscapillare verhindert.

Fractionirte Verbrennung.

Die bisher beschriebenen Verbrennungsvorrichtungen können die Verbrennung aller Gasarten vermitteln. In Folge dessen können sie nicht zur Trennung verschiedener Gasarten verwendet werden. Dies ist freilich nicht nothwendig; denn wie aus dem oben für die gleichzeitige Verbrennung von Wasserstoff und Grubengas bei Gegenwart von Stickstoff durchgeführten Beispiele hervorgeht, können durch eine einzige Verbrennung die Mengenverhältnisse mehrerer Gasbestandtheile zu gleicher Zeit berechnet werden. Die gleichzeitige Verbrennung von mehr als zwei Gasbestandtheilen besitzt aber den Nachtheil, dass durch einen einzigen Fehler alle Resultate unbrauchbar werden. Sie beansprucht daher sehr sorgfältige und verlässliche Gasmessungen, wie man sie wenigstens bei der technischen Gasanalyse nicht voraussetzen kann. Deswegen hat man sich bemüht, durch die sogenannte fractionirte Verbrennung die Trennung verschiedener Gasbestandtheile durch verschiedene Verbrennungsmethoden zu ermöglichen.

Die fractionirte Verbrennung wurde zuerst von W. Henry[1]) angewendet, der hiezu auf 177° erhitzten Platinschwamm verwendete; W. Hempel[2]) ersetzte den Platinschwamm durch oberflächlich oxydirten Palladiumschwamm, welcher sich in einer damit gefüllten U-Röhre befindet, die in heisses Wasses eintaucht. H. Bunte[3]) bewirkt die fractionirte Verbrennung durch Ueberleiten des Gases über schwach erhitzten Palladiumdraht, während

[1]) W. Henry, Annals of Philosophy, 25, 428.

[2]) W. Hempel, Berl. Ber. XII, 1006; gasanalytische Methoden, (Braunschweig 1890), S. 133.

[3]) H. Bunte, Berl. Ber. XI, 1123.

Cl. Winkler[1]) sich des Palladiumasbestes als Vermittlers für die fractionirte Verbrennung bedient. In seinem Lehrbuche der technischen Gasanalyse beschreibt Cl. Winkler die von ihm ausgearbeitete Methode, welche den Vorzug vor den obengenannten verdient, folgendermaassen:

1 g Palladium löst man in Königswasser, dampft die Lösung im Wasserbade zur Trockne, so dass die anhaftende freie Salzsäure mit möglichster Vollkommenheit entfernt wird, und löst das erhaltene Palladiumchlorür in möglichst wenig Wasser auf. Zu dieser concentrirten Lösung setzt man einige Cubikcentimeter einer kalt gesättigten Lösung von ameisensaurem Natrium und so viel kohlensaures Natrium, dass die Flüssigkeit eine stark alkalische Reaction annimmt. Sodann bringt man in dieselbe 1 g recht weichen, langfaserigen Amiant, der, wenn man allen unnützen Wasserzusatz vermieden hatte, die gesammte Flüssigkeit aufsaugt, sich damit in eine dickbreiige Masse verwandelnd. Diese lässt man in gelinder Wärme eintrocknen, wobei sich fein zertheiltes Palladium gleichmässig auf die Asbestfaser niederschlägt. Um dasselbe zum Festhaften zu bringen, muss der so präparirte Asbest bis zur vollkommensten Austrocknung im Wasserbade erhitzt werden, worauf man ihn in warmem Wasser aufweichen, auf einen Trichter bringen und gründlich auswaschen kann, ohne dass deshalb ein Palladiumverlust einträte. Nach dem Trocknen zeigt das Präparat eine dunkelgraue Farbe und besitzt einen Palladiumgehalt von 50%. Dasselbe ist von hoher chemischer Wirksamkeit, vermag in völlig trockenem Zustande Wasserstoff und Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zu vereinigen, wird jedoch des sichereren Erfolges halber immer in erwärmtem Zustande angewendet.

Den so dargestellten Palladiumasbest verwendet man zur Anfertigung von Verbrennungscapillaren, welche ähnlich wie die gewöhnlichen Verbindungscapillaren oder wie die in Fig. 123 dargestellten Verbrennungscapillaren zwischen eine

[1]) Cl. Winkler, Anl. z. Unters. d. Industriegase, 2. Abth. 257; Lehrb. d. techn. Gasanalyse, Freiberg 1892, S. 145.

Messvorrichtung und eine Gaspipette eingeschaltet werden, wie dies aus Fig. 124 ersichtlich ist.

Man nimmt ein gerades gläsernes Capillarrohr von ungefähr 1 mm innerer Weite und bewerkstelligt das Einführen des Asbestfadens in dasselbe in folgender Weise: Einige lose Fasern des Palladiumasbestes legt man auf einer Unterlage von glattem Filtrirpapier auf die Länge von etwa 4 cm

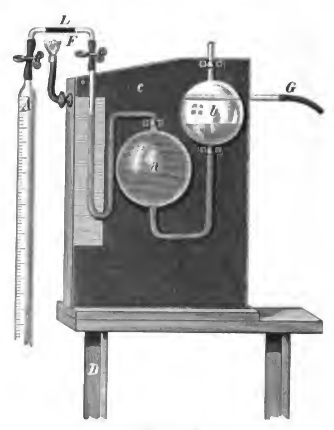


Fig. 124.

neben einander, befeuchtet sie mit wenigen Tropfen Wasser und dreht sie hierauf zu einem feinen, geraden Schnürchen zusammen, welches im feuchten Zustande die Stärke eines kräftigen Zwirnfadens hat. Dieses Schnürchen fasst man an einem Ende mit der Pincette und lässt es von oben in das vertical gehaltene Capillarrohr gleiten. Hierauf füllt man dieses mit Hife der Spritzflasche mit Wasser und befördert durch Aufklopfen oder durch Abfliessenlassen des Wassers das Asbestschnürchen bis in die Mitte der Röhre, worauf

dieselbe an einem warmen Orte getrocknet wird. Man kann ihr nun eine beliebige Form geben, so z. B. ist die in Fig. 124 zweimal rechtwinkelig abgebogen, weil sowohl das Ansatzrohr der Messvorrichtung, als auch das der Gaspipette vertical nach aufwärts gerichtet ist. (Vgl. S. 189.)

Die Absorptionspipette ist mit Wasser gefüllt und trägt, an die Rückwand ihres Holzstativs befestigt, aber nach verschiedenen Richtungen hin drehbar und verschiebbar, das in einen kleinen Specksteinbrenner auslaufende Messingrohr G, welches durch einen Gummischlauch mit der Gasleitung verbunden wird und zur Erzeugung einer kleinen Gasflamme F dient. Durch diese lässt sich die zwischen A und C befindliche Verbrennungscapillare nach Belieben erhitzen; um die Erhitzung zu unterbrechen, braucht man das Rohr G nur etwas nach rückwärts zu drehen.

Handhabung: Nachdem man das zu verbrennende Gas mit der entsprechenden Menge Sauerstoff oder Luft gehörig gemischt hat, schaltet man zwischen das Messgefäss A und die Pipette C die Verbrennungscapillare ein und erhitzt diese etwa ein bis zwei Minuten lang mit Hilfe der kleinen Gasflamme F. Die Erhitzung braucht nur eine gelinde zu sein und darf keinesfalls bis zum sichtbaren Glühen steigen. Man führt nun das Gasgemenge durch den erhitzten Palladiumasbest in die Pipette C über. Das dem Gasstrome entgegengerichtete Ende des Asbestschnürchens geräth hierbei in deutliches Glühen, und dieses Glühen macht sich bisweilen auch wieder bemerklich, wenn man die Gasprobe auf gleichem Wege in die Messröhre zurück transportirt. In der Regel ist bei leicht verbrennbaren Gasen die Verbrennung nach zweimaligem Hin- und Hergange der Gasprobe beendet, jedenfalls aber muss man sich davon überzeugen, ob bei nochmaliger Ueberführung derselben keine Volumsabnahme mehr eintritt.

Am schnellsten lässt sich auf diese Weise die Verbrennung des Wasserstoffs herbeiführen, etwas weniger leicht, aber noch immer sehr bequem, erfolgt die Verbrennung

des *Kohlenoxyds*, langsam und nur bei verstärkter Hitze diejenige des *Aethylens*, *Acetylens* und *Benzols*, gar nicht diejenige des *Methans*. Diese Methode kann demnach zur *Trennung des Methans von den vorgenannten Gasarten* verwendet werden.

ZWEITER ABSCHNITT.

Die gewichtsanalytische Bestimmung der Gase.

Die hervorragendste Eigenschaft der Gase ist nicht ihr Gewicht, sondern ihr Volumen. In Folge dessen entspricht die volumetrische Bestimmung dem Charakter der Gase viel besser als die Gewichtsbestimmung. Dass die letztere trotzdem noch immer einen so breiten Raum in der Gasanalyse einnimmt, ist, wie ich schon in der Einleitung angedeutet habe, daraus zu erklären, dass die seit Lavoisier über die Chemie hereingebrochene Epoche der Alleinherrschaft der Wage noch immer nicht überwunden ist. So zum Beispiel pflegt man heutzutage noch den Wasserdampfgehalt der Gase gewichtsanalytisch zu bestimmen, während doch die absorptiometrische Methode (vgl. S. 210, Fig. 113) bedeutend bequemer und rascher zum Ziele führt.

Es gibt aber doch Fälle, in denen die gewichtsanalytische Bestimmung von Gasen vorläufig noch am Platze ist, so lange die Methoden der volumetrischen Gasanalyse im Gasstrome (vgl. S. 118) nicht genügend ausgearbeitet sind. Dazu gehört vor allem der Fall, dass ein Gasbestandtheil in einem grösseren Gasquantum in minimaler, u. zw. in wechselnder Menge vorhanden ist. (Organische Elementaranalyse durch Verbrennung nach Liebig.)

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Gase kann man sich zweier Methoden bedienen:

1. Man leitet das Gas durch eine Flüssigkeit und bringt den absorbirten Gasbestandtheil in Gestalt eines unlöslichen Niederschlages zur Abscheidung und schliesslich zur Wägung.

2. Man lässt das Gas durch eine gewogene Absorptionsvorrichtung durchstreichen und ermittelt die durch die Absorption erfolgte Gewichtszunahme.

Im letzteren Falle kann man sich sowohl fester als auch flüssiger Absorptionsmittel bedienen. Die festen Absorptionsmittel besitzen den Vortheil, dass sie in feinkörnigem Zustande dem Passiren der Gase keinen Widerstand entgegensetzen und dass sich ihr Gewicht nicht durch Verdunsten vermindert. Dagegen besitzen sie den Nachtheil, dass alle festen Absorptionsmittel, besonders wenn sie porös sind, auch die anderen Gase, welche sie nicht absorbiren sollen, an ihrer Oberfläche verdichten und unter Umständen wieder abgeben. Da sie aber diesen Mangel mit den meisten flüssigen Absorptionsmitteln (mit Ausnahme der Schwefelsäure) theilen, so verdienen sie doch im allgemeinen den Vorzug. Um flüssige Absorptionsmittel in fester Form anwenden zu können, lässt man sie durch poröses Füllmaterial aufsaugen, z. B. durch Bimsstein, Coaks, Thonkugeln, Glassplitter, Papiermachée, Gipskugeln u. s. w.

Solche Absorptionsvorrichtungen, welche für die Wägung bestimmt sind, sollen ein möglichst geringes Gewicht besitzen und auch keinen zu grossen Raum einnehmen, um bequem in der Wage angebracht werden zu können. Zum Zwecke der Wägung werden sie gewöhnlich mittelst eines Platindrahtes aufgehängt.

Eine Absorptionsröhre für feste Absorptionsmittel, welche in erster Linie für die Aufnahme von Chlorcalcium zur Absorption des Wasserdampfes bestimmt ist, ist in Fig. 125 und 126 abgebildet.[1]) Der eine Schenkel der in Fig. 125 abgebildeten U-Röhre geht in eine enge, mit Conden-

[1]) Otto Bleier: Chem. Ztg. 1897, XXI, 854.

sationskugel versehene Röhre über und ist zurückgebogen, vorübergehend an dem anderen offenen Schenkel, welcher zum Einfüllen des Chlorcalciums dient. Nachdem das Chlorcalcium eingefüllt und mit etwas Glaswolle überschichtet worden ist, wird das offene Ende c über dem Gebläse abgezogen und rund zugeschmolzen, so dass die in Fig. 126 abgebildete Form entsteht. Damit das Zuschmelzen nicht allzu schwierig sei, darf der offene Schenkel nicht zu kurz sein. Immerhin erfordert das Zuschmelzen eine grössere Geschick-

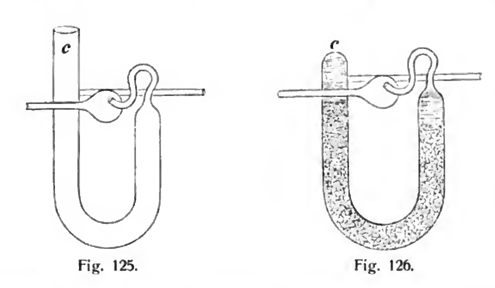


Fig. 125. Fig. 126.

lichkeit in Glasblasen, weshalb es sich empfiehlt, diese Chlorcalciumröhre in bereits gefülltem Zustande in den Handel zu bringen.[1])

Die so bereiteten Chlorcalciumröhren können für eine grosse Anzahl von Analysen verwendet werden, bevor das Chlorcalcium durch Feuchtigkeit unbrauchbar wird, wenn dieselben in verschlossenem Zustande aufbewahrt werden und wenn man das in der Condensationskugel angesammelte Wasser nach der Wägung jedesmal abgiesst. Wenn das Chlorcalcium einmal feucht geworden ist, muss freilich eine neue Chlorcalciumröhre angewendet werden, was aber bei dem geringen Preise derselben nicht in Betracht kommt.

[1]) Der Glasbläser Paul Haack in Wien, IX., Mariannengasse 2 hat es auf meinen Wunsch übernommen, diese Chlorcalciumröhren sowohl leer als auch in gefülltem Zustande anzufertigen.

Die gleiche Form liegt der in Fig. 127 abgebildeten Chlorcalciumröhre zu Grunde; dieselbe unterscheidet sich von Fig. 126 dadurch, dass der Schenkel b derselben oben nicht

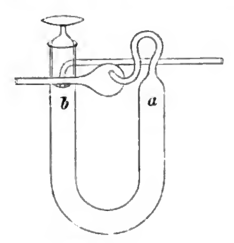


Fig. 127.

zugeschmolzen, sondern durch einen eingeschliffenen einfach durchbohrten Hohlstopfen aus Glas verschlossen ist.

Etwas weniger praktisch ist die in Fig. 128 abgebildete Modification wegen ihrer grösseren Längsausdehnung. Immerhin verdient auch diese und die in Fig. 129 abgebildete Chlor-

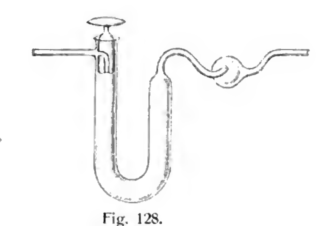


Fig. 128.

calciumröhre, welche aus dem Laboratorium des Herrn Professor Lieben hervorgegangen ist, den Vorzug vor den meisten übrigen Constructionen.

Ein einfacher Apparat für die Anwendung flüssiger Absorptionsmittel ist der in Fig. 130 abgebildete Gas-

absorptionscylinder. Derselbe besteht aus einem Glascylinder, worauf ein eingeschliffener hohler Glasstopfen mit dem Zuleitungsrohr a und dem Abführungsrohr b sitzt.

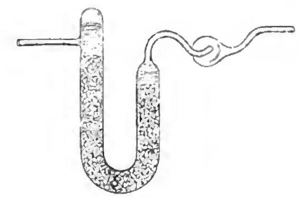


Fig. 129.

Während der Absorption kann man demselben durch Einsetzen in einen gedrehten Holzfuss festen Stand geben, wie dies in der Abbildung der Fall ist. Zum Zwecke der Wägung

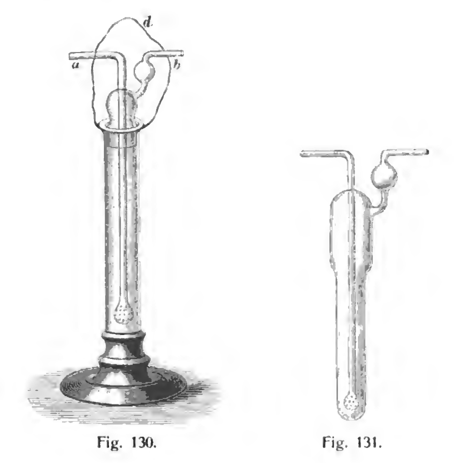


Fig. 130. Fig. 131.

wird er aber aus dem Holzfuss herausgenommen und mittelst des Platindrahtes d an der Wage befestigt. Das Gaszuleitungsrohr führt bis in die Nähe des Bodens des Absorptionscylinders und endigt daselbst in eine siebartig durchlöcherte Kugel, durch deren feine Oeffnungen das Gas in zahlreichen kleinen Bläschen in die Absorptionsflüssigkeit austritt und dieselbe so in beträchtlicher Vertheilung passirt. Denselben Zweck, der Waschflüssigkeit eine grosse Oberfläche zu bieten, kann man erreichen, indem man das untere Ende des Gaszuleitungsrohres in erweichtem Zustande flach drückt und die so entstandene schlitzartige Oeffnung nach oben biegt.

Fig. 131 stellt einen aus einem einzigen Stück bestehenden Gasabsorptionscylinder dar, bei welchem das untere Ende des Gaszuleitungsrohres ebenso wie bei dem oben beschriebenen entweder kugelförmig erweitert und mit feinen Oeffnungen versehen oder schlitzartig breitgedrückt und nach oben gebogen ist. Statt denselben in einen Fuss zu stellen, kann man ihn nach Art der Chlorcalciumröhren aufhängen.

Eine sehr vollkommene Absorption kann man durch den bekannten Geissler'schen Kaliapparat erzielen, der aber ziemlich gebrechlich ist, ferner durch die von G. Lunge[1]) construirte Zehnkugelröhre und durch Cl. Winkler's[2]) Absorptionsschlange, welche letzteren Apparate sich aber weniger für die Wägung, als für die Gastitrirung eignen.

---

[1]) G. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chemie, 1890, 567.

[2]) Cl. Winkler, Zeitschr. f. analyt. Chemie, XXI, 545.

DRITTER ABSCHNITT.

Die titrimetrische Gasanalyse.

Ebenso wie die Gewichtsanalyse entspricht auch die Titriranalyse der physikalischen Natur der Gase weniger als die eigentliche volumetrische Gasanalyse. (Absorptiometrie und Verbrennungsanalyse.) Doch lässt sie sich der volumetrischen Gasanalyse dadurch anpassen, dass man die Normallösung für Gastitrationen nicht auf das Gewicht, sondern auf das Volumen der Gase bezieht.

Als gasometrische Normallösung ist demnach diejenige Titerflüssigkeit zu bezeichnen, von welcher ein Cubikcentimeter einem Cubikcentimeter des im Normalzustande gedachten Gases entspricht. Durch zehnfache Verdünnung erhält man die gasometrische Zehntelnormallösung, von welcher 1 cm^3 genau 0·1 cm^3 des Gases chemisch zu binden vermag. In solchen Fällen, wo sich eine Normalflüssigkeit nicht herstellen lässt, muss das Verhältnis der empirischen Lösung zu der Normallösung genau ermittelt sein. Als Normalzustand ist wie bei allen absoluten Gasmessungen jenes Volumen zu betrachten, welches ein Gas bei 760 mm Druck und 20° C (resp. bei 760 mm Druck und 0°) im trockenen Zustande einnimmt. Die Gasmessungen müssen daher bei der Titriranalyse absolute sein und es kommen hiefür alle im zweiten Abschnitte des I. Theiles beschriebenen Methoden der absoluten Gasmessung in Betracht.

Was die Methoden der Gastitrirung selbst betrifft, so ziehe ich diejenigen vor, bei denen die Messvorrichtung von der eigentlichen Titrirvorrichtung getrennt ist. Von den Apparaten, welche zum Zwecke der Gastitrirung angewendet werden können, sollen im folgenden nur drei beschrieben werden.

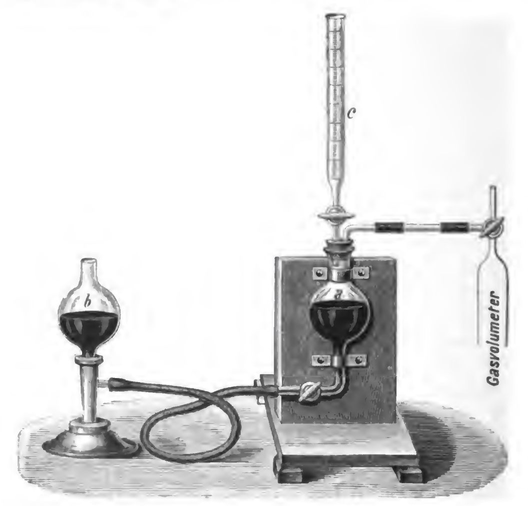


Fig. 132.

Fig. 132 zeigt eine Anordnung, bei welcher die Titration über Quecksilber erfolgt, und zwar in einer Gaspipette, welche wie bei der Absorptionsanalyse durch eine Capillare mit einer Messvorrichtung verbunden ist. Die Gaspipette a unterscheidet sich von den gewöhnlichen Quecksilberpipetten nur dadurch, dass sie oben eine Oeffnung besitzt, welche durch einen zweifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen ist. In die eine Bohrung des Stopfens

ist eine 10 cm^3 fassende Glashahnbürette c eingesetzt, in die andere ein rechtwinkelig abgebogenes Capillarrohr, welches mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet und durch die Verbindungscapillare mit einem Gasvolumeter beliebiger Construction in Verbindung steht. Der Vorgang bei der Titration bedarf kaum einer näheren Erläuterung: in die vollständig mit Quecksilber gefüllte Glaskugel a wird das Gas aus dem Messgefäss des Gasvolumeters übergeführt, worauf man die Titerflüssigkeit aus der Bürette einfliessen lässt und umschüttelt u. s. w. In solchen Fällen, wo die Quantität eines Gasbestandtheiles auf dem Wege des Rücktitrirens ermittelt wird, ersetzt man dann die Bürette c durch eine andere, welche mit der betreffenden Titerflüssigkeit gefüllt ist.

Wenn nun die Titerflüssigkeit in c eine gasometrische Normallösung ist, braucht man die angewendete Menge derselben nur mit 100 zu multipliciren und durch die Menge des untersuchten Gases zu dividiren, um den fraglichen Gasbestandtheil direct in Volumprocenten zu erhalten. Anderenfalls ist die Titerflüssigkeit erst auf ihr Normalvolumen zu reduciren.

Wenn dann die Gastitration beendet ist, kann man das Gas in das Messgefäss zurückführen und die Analyse absorptiometrisch oder durch Verbrennung fortsetzen, was bei den älteren Methoden z. B. bei Hesse's[1]) Apparat nicht möglich war.

Eine Modification dieser Gastitrirpipette ist in Fig. 133 abgebildet. Dieselbe unterscheidet sich von der eben beschriebenen dadurch, dass sie oben nicht durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen, sondern durch einen Dreiweghahn h (Fig. 84) abgeschlossen ist und dass die Pipette und die darüber befindliche Bürette aus einem einzigen Stück besteht. In Folge dessen ist sie etwas zerbrechlich.

---

[1]) Dr. W. Hesse, Anl. z. Best. d. Kohlensäure in der Luft nebst einer Beschreibung des hiezu nöthigen Apparates; Eulenberg's Vierteljahrschrift für gerichtl. Medicin und öffentl. Sanitätswesen, N. F. XXXI, 2.

Um diese Zerbrechlichkeit zu vermindern, kann man das Holzstativ höher machen, wobei für den Dreiweghahn h ein rundes Loch auszuschneiden wäre.

Schliesslich wäre noch zu bemerken, dass man auch mit einer ganz gewöhnlichen Quecksilberpipette Gastitrationen ausführen kann, indem man eine bestimmte Menge der Titer-

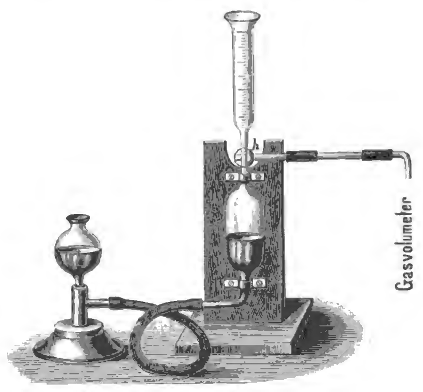


Fig. 133.

flüssigkeit an Stelle der Absorptionsflüssigkeit in dieselbe hineinbringt, dann das Gas überführt und die Menge desselben nach der Absorption auf dem Wege des Zurücktitrirens bestimmt. Andererseits kann man auch die in Fig. 132 und 133 abgebildeten Gastitrirpipetten für absorptiometrische Gasanalysen verwenden.

Der im folgenden darzustellende Gastitrirapparat[1]) (Fig. 134) theilt mit den oben beschriebenen den Vorzug, dass die Gastitrationen in denselben mit den volumetrischen Bestimmungen durch Absorption und Verbrennung an einer

---

[1]) Otto Bleier, Berl. Ber. XXIX, 262.

und derselben Gasprobe zu vollständigen Gasanalysen verbunden werden können. An die Glaskugel A ist oben der Zweiweghahn m, unten der Dreiweghahn n angeschmolzen. Der Inhalt der Glaskugel A beträgt 500 bis 600 cm^3; der genaue Inhalt zwischen den beiden Glashähnen ist auf die Glaskugel aufgeschrieben. Als Niveau- und Mess-

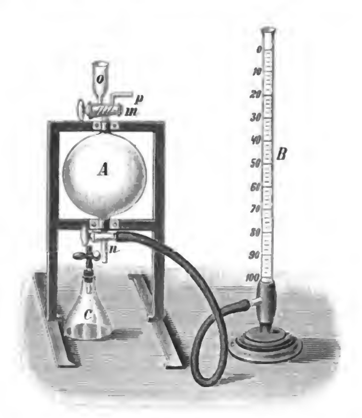


Fig. 134.

gefäss dient die in einem Holz- oder Eisenfuss stehende Röhre B, welche 100 cm^3 fasst und in 1/5 cm^3 getheilt ist. Dieselbe ist durch einen 75 cm langen Schlauch mit dem Dreiweghahn n verbunden. Zum Absaugen der Flüssigkeit aus A durch die Auslaufspitze des Dreiweghahnes m dient der zuvor evacuirte Erlenmeyerkolben C.

Handhabung bei Titriranalysen: Zunächst trocknet man A, z. B. durch Ausspülen mit Alkohol und Aether, und lässt das zu untersuchende Gas, je nachdem es leichter oder schwerer als Luft ist, bei p, resp. bei n eintreten. Nachdem $3^1/_2$ bis 4 Liter durchgeströmt sind, kann man an-

nehmen, dass die Luft aus A verdrängt ist. Man schliesst nun zunächst den Hahn, bei dem das Gas ausströmt, dann den anderen und lässt das Gas einige Zeit unter Ueberdruck stehen. Inzwischen liest man den Barometerstand und die Temperatur in der Nähe des Apparates ab. Nach ungefähr fünf Minuten hat das Gas die Zimmertemperatur angenommen (wenn es dieselbe nicht schon vorher hatte). Man öffnet nun den einen Glashahn und lässt den Ueberschuss des Gases entweichen, so dass man nun das zu untersuchende Gas bei den herrschenden Temperatur- und Druckverhältnissen genau abgemessen hat. Das abgemessene Volumen, (d. h. der Inhalt der Glaskugel) muss dann auf das Normalvolumen reducirt werden.

Nun schreitet man zur Absorption des zu titrirenden Gasbestandtheiles. Absorptionsflüssigkeiten, deren Menge nicht bestimmt zu werden braucht, weil die Titerflüssigkeit direct auf das gelöste Gas einwirkt (z. B. Wasser für Salzsäure und Ammoniak, doppelt kohlensaures Natron für schwefelige Säure), lässt man einfach aus dem Becheraufsatze einfliessen. Solche Absorptionsmittel hingegen, welche in gemessenem Ueberschusse angewendet werden, z. B. Barytwasser für Kohlensäure, Kalilauge für andere Säureanhydride, müssen in B eingefüllt werden, wobei man zunächst eine kleine Menge durch die Auslaufspitze ausfliessen lässt, um alle Luftblasen aus dem Schlauche zu verdrängen. Dann lässt man eine gemessene Menge nach A eintreten. Wenn die Absorption vollendet ist, wird das Absorptionsmittel durch die Auslaufspitze in den evacuirten Kolben G eingesaugt, mit Wasser, welches aus dem Becheraufsatze einfliesst, nachgewaschen, und dann nach den bekannten Methoden in C titrirt.

Man kann nun die Analyse entweder in dem Apparate selbst absorptiometrisch fortsetzen, oder die Restgase wie aus einem Gasometer in ein anderes Gasmessgefäss überführen und daselbst durch Absorption oder Verbrennung analysiren. Im zweiten Falle muss man die erhaltenen Resultate mit einer Zahl $z = \frac{100 - p}{100}$ multipliciren, wobei p die Menge

der im ersten Apparate absorbirten Gasbestandtheile, ausgedrückt in Volumprocenten, bedeutet. Man erhält dann das Resultat in Volumprocenten der ursprünglichen Gasmischung.

Um mit diesem Apparate eine grössere Genauigkeit erreichen zu können, muss derselbe von einem Wassergefässe umgeben und in das Wasser ein Thermometer eingesenkt

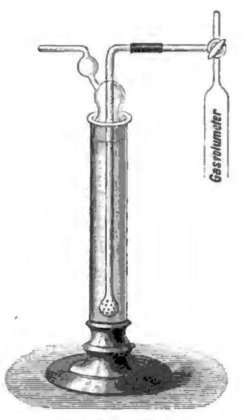


Fig. 135.

sein. Noch besser wäre es, wenn die Thermometerkugel sich innerhalb der Glaskugel A befände.

Wenn man darauf verzichtet, die Gasanalyse nach der Titration noch fortzusetzen, so kann man an Stelle einer allseitig geschlossenen Pipette einen einfachen Absorptionscylinder oder eine andere Absorptionsvorrichtung für flüssige Absorptionsmittel zur Gastitrirung benützen.

Während wir nun bei dem bisher in Betracht gezogenen Vorrichtungen diejenige Flüssigkeitsmenge ermittelt haben,

welche einem gegebenen Gasvolumen entspricht, können wir hier den umgekehrten Weg einschlagen und diejenige Gasquantität suchen, welche einer gegebenen Flüssigkeitsmenge entspricht. Eine solche Anordnung ist in Fig. 135 veranschaulicht. In den Gasabsorptionscylinder ist eine bestimmte Menge einer Titerflüssigkeit eingefüllt, z. B. 10 cm^3. Der eingeriebene hohle Glasstopfen, in welchem das Gaszuleitungsrohr eingeschmolzen ist, ist mit einem Gasvolumeter oder auch mit einer Gasbürette verbunden. Man lässt nun im langsamen Strome so lange Gas aus dem Gasvolumeter in die Flüssigkeit eintreten, bis die gewünschte Reaction eingetreten ist und misst die Volumsverminderung im Gasvolumeter. Bei der Gasmessung muss natürlicher Weise auch die im Zuleitungsrohr verbleibende Gasmenge, welche möglichst gering sein soll, berücksichtigt werden.

Diese Methode eignet sich besonders für die Ausführung in grösserem Maassstabe. In diesem Falle wird das Gasvolumeter durch ein Gasometer ersetzt und mehrere Absorptionscylinder hinter einander geschaltet. Diese Absorptionscylinder können auch durch die Winkler'sche Absorptionsschlange oder durch Lunge's Zehnkugelröhre (vgl. S. 266) ersetzt werden.

Um die Correction für das Gas mit Gasleitungsrohr zu vermeiden, kann man auch bei dieser Anordnung umgekehrt verfahren, indem man das gesammte im Gasvolumeter und im Zuleitungsrohre befindliche Gasvolumen in den Absorptionscylinder überleitet und die Menge des absorbirten Gasbestandtheiles durch Zusatz einer Titerflüssigkeit ermittelt.

III. THEIL.

Die gasgravimetrische Analyse

oder

Gasgravimetrie.

Unter der gasgravimetrischen Analyse versteht man die Bestimmung fester oder flüssiger Körper auf gasometrischem Wege, das ist die Ueberführung eines oder mehrerer Bestandtheile eines festen oder flüssigen Körpers in den gasförmigen Zustand, um aus der gasometrischen Bestimmung dieser gasförmigen Umsetzungsproducte einen Rückschluss auf die Zusammensetzung der gegebenen Körper zu machen.

Dieser Zweig der Gasometrie nimmt täglich an Bedeutung zu und wird schon in wenigen Jahren der wichtigste Theil der Gasometrie sein. Denn ebenso wie die Titriranalyse ist die gasometrische Bestimmung fast immer praktischer, oft auch genauer als die Gewichtsbestimmung.

Während in der eigentlichen Gasanalyse immer Gasgemenge zur Untersuchung vorliegen, sind es hier feste oder flüssige Körper, und man ist vor die Aufgabe gestellt, einen oder mehrere Bestandtheile derselben in den gasförmigen Zustand überzuführen und die Menge dieser Bestandtheile auf gasometrischem Wege zu bestimmen. Es ist daher selbstverständlich, dass wir uns hier nicht mit der

relativen Volumsbestimmung begnügen können; was wir erfahren wollen, ist das Gewicht des entwickelten Gasbestandtheils, wie ja auch der zu untersuchende Körper dem Gewichte nach gegeben sein muss. Während daher in der Gasanalyse vorherrschend die Methoden der relativen Gasmessung zur Anwendung kommen, sind es hier ausschliesslich die Methoden der absoluten Gasmessung.

Die zur Gasmessung verwendeten Apparate sind im allgemeinen Gasvolumeter, theilweise auch Gasgravimeter. (Vgl. S. 122.)

Obwohl es scheinen möchte, dass die Gasgravimeter den Vorzug verdienen, weil sie jede Rechnung ersparen, so lässt sich diese Frage doch nicht ganz allgemein in diesem Sinne beantworten, wenigstens nicht für wissenschaftliche Laboratorien. Denn während die Gasvolumeter die vielseitigste Verwendung finden können, können die Gasgravimeter nur bestimmten Zwecken dienen. Es gibt freilich auch für Gasgravimeter Graduirungssysteme, durch welche dieselben für alle Gase Verwendung finden können (vgl. S. 121), aber da bei Anwendung derselben die abgelesenen Zahlen immer mit dem Moleculargewicht oder specifischen Gewicht multiplicirt werden müssen, so verdienen solche Gravimeter kaum einen Vorzug vor den Gasvolumetern. Denn auch bei den Gasvolumetern genügt eine einfache Multiplication mit der Zahl, welche das Gewicht von 1 cm^3 des auf das Normalvolumen reducirten Gases angibt, um das Gewicht des betreffenden Gases zu erhalten. Ebenso einfach ist die Berechnung, wenn man statt des Normalvolumens ein willkürliches Luftvolumen in den Compensator eingefüllt hat (vgl. S. 96), wenn der Umrechnungsfactor einmal bestimmt ist. Dies ist für wissenschaftliche Laboratorien vollständig ausreichend; denn ein wissenschaftliches Laboratorium kann nie so vollständig eingerichtet sein, dass für alle möglichen Fälle die bequemsten Apparate vorhanden sind. Man muss sich damit begnügen, Apparate zu besitzen, welche eine möglichst vielseitige

Anwendung finden können, mögen dieselben auch im einzelnen Falle nicht allen Anforderungen entsprechen. In der Praxis hingegen handelt es sich fast immer nur um specielle Fälle, und man thut dann gut, sich die betreffenden Apparate, welche für diese speciellen Fälle am geeignetsten sind, anzuschaffen. Oft wird man sich dann nicht einmal mit einem Gasgravimeter für ein bestimmtes Gas begnügen, sondern man wird in der Specialisirung noch weiter gehen und Apparate construiren, in denen man die Zusammensetzung des untersuchten Körpers, wenn man von einer bestimmten Menge desselben ausgeht, direct in Gewichtsprocenten ablesen kann. Auf die Beschreibung solcher specieller Apparate kann hier nicht eingegangen werden; doch sind in diesem Buche genügend Anhaltspunkte zur Construction derselben gegeben.

A. Anwendung eines Gasvolumeters für gasgravimetrische Zwecke.

Als Beispiel hiefür möge die gravimetrische Bestimmung einer Wasserstoffsuperoxydlösung dienen. Die Einrichtung des Apparates[1]) ist in Fig. 136 veranschaulicht.

Das in einem Kühlgefäss stehende Zersetzungsgefäss D ist eine kleine, weithalsige Flasche, auf deren Boden ein cylindrisches, oben offenes Hohlgefäss zur Aufnahme der Zersetzungsflüssigkeit steht. Letzteres ist mit einer Schnauze zum Ausguss versehen und zweckmässig ein für allemal auf den Boden festgeschmolzen, und zwar excentrisch. Oben ist die Entwicklungsflasche mit einem einfach durchbohrten, weichen Kautschukpfropfen verschlossen, in dessen Bohrung ein kurzes Glasröhrchen eingesetzt ist. Letzteres steht durch einen starkwandigen Schlauch mit dem Messgefäss eines Gasvolumeters in Verbindung, welches sich von dem in Fig. 40 abgebildeten nur dadurch unterscheidet, dass

---

[1]) Otto Bleier, Berl. Ber. XXX, 3127.

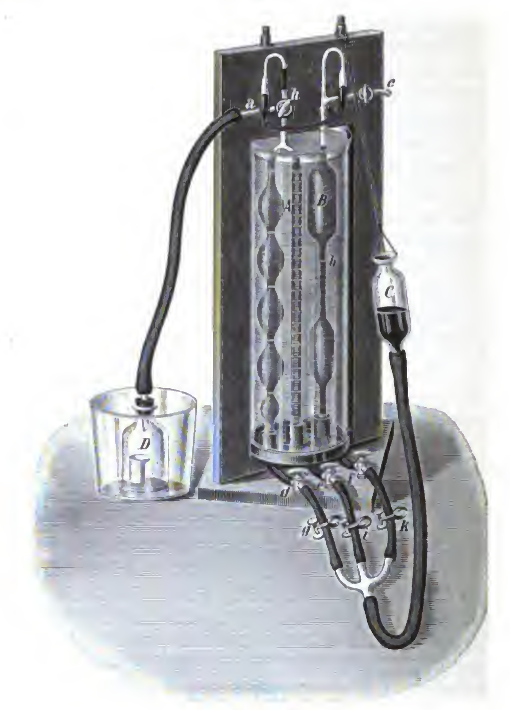


Fig. 136.

der Vierweghahn h hier durch einen Dreiweghahn h (Fig. 84 bis 87) ersetzt ist. Da die Abbildung fehlerhaft ist, so will ich noch bemerken, dass d, e und f Klemmschrauben vorstellen sollen wie bei Fig. 40.

Bevor noch der Kautschukpfropfen des Zersetzungsgefässes eingesetzt ist, gibt man dem Dreiweghahn h die

Stellung IV (Fig. 87), füllt das Messgefäss durch Heben von C bis an den Hahn mit dem als Sperrflüssigkeit dienenden Quecksilber und schliesst die Quetschhähne g und i. In den äusseren Theil der Entwicklungsflasche pipettirt man eine gemessene Menge der Wasserstoffsuperoxydlösung, in den inneren Cylinder einen Ueberschuss einer stark angesäuerten Lösung von übermangansaurem Kali, worauf man die Entwicklungsflasche D mit dem einfach durchbohrten Stopfen verschliesst.

Nun stellt man im Compensator B denselben Druck her wie in D, indem man das Quecksilberniveau in D (nicht auf die Marke b, sondern) derart einstellt, dass das Quecksilber in beiden Schenkeln des Differentialmanometers gleich hoch steht, und ändert vorläufig nichts mehr am Compensator. Nun gibt man dem Hahn h eine solche Stellung, dass nur A und D mit einander verbunden sind, öffnet wieder die Quetschhähne g und i, nimmt die Zersetzungsflasche D aus dem Kühlgefäss heraus und beginnt die Flüssigkeiten durch Neigen von D zu mischen, während der unter Erwärmung frei werdende Sauerstoff sich im Messgefässe A ansammelt. Hiebei findet folgende Umsetzung statt:

$$5\,H_2O_2 + 3\,H_2SO_4 + 2\,KM_nO_4 = 8\,H_2O + K_2SO_4 + 2\,M_nSO_4 + 10\,O.$$

Die Menge des entwickelten Sauerstoffes ist demnach sowohl ein Maass für diejenige des Wasserstoffsuperoxydes als auch für diejenige des Kaliumpermanganates, d. h., wenn eine dieser beiden Flüssigkeiten im Ueberschuss vorhanden ist, kann die andere durch den entwickelten Sauerstoff quantitativ bestimmt werden.

Wenn dann die Sauerstoffentwicklung beendet ist, setzt man D wieder in das Kühlgefäss ein, gibt dem Dreiweghahn h wieder die Stellung IV und stellt mit Hilfe des Quecksilberreservoirs C, der Quetschhähne g und i und der Klemmschrauben d und e das Quecksilberniveau im Messgefässe in bekannter Weise so ein, dass in A und D derselbe Druck herrscht wie in B (also wie auch Anfangs in D).

Wenn sich dann das Quecksilber im Differentialmanometer im Gleichgewicht befindet, so ist das ein Beweis, dass in D nicht nur der Anfangsdruck herrscht, sondern dass D auch die Temperatur des Kühlwassers wieder angenommen hat. Es ist nun klar, dass das jetzt in A befindliche Gasvolumen genau gleich ist der Menge des entwickelten Sauerstoffs.

Man schreitet jetzt zur Ablesung, indem man dem Dreiweghahn h eine solche Stellung gibt, dass er nur A und B mit einander verbindet, und das Gas sowohl im Compensator B, als auch im Messgefäss A auf sein Normalvolumen bringt. Zu diesem Zwecke braucht man das Quecksilberniveau in B einfach auf die Marke b einzustellen und in A mit Hilfe des Differentialmanometers den gleichen Druck herzustellen. Die Menge des Wasserstoffsuperoxyds ergibt sich aus einer einfachen Multiplication, indem 1 cm^3 des entwickelten Sauerstoffs bei 20° C und 760 mm Quecksilberdruck 0·00141 g Wasserstoffsuperoxyd entspricht. In ganz analoger Weise verfährt man auch bei dem V. Meyer'schen Luftverdrängungsverfahren.

Ein kleiner Fehler kann dadurch entstehen, dass die Temperaturschwankungen in dem Kühlgefäss für D und im grossen Wassercylinder, welcher die Haupttheile des Apparates umgibt, nicht ganz in gleicher Weise vor sich gehen. Es ist deshalb zur Erzielung sehr grosser Genauigkeit besser, das Zersetzungsgefäss, ebenso wie dies später im V. Theil dieses Buches bei der Gaspyknometrie beschrieben werden wird, in demselben Wassercylinder unterzubringen wie die Messapparate. Es erhält dann am besten die von F. Soxhlet[1]) angegebene Form. Der oben genannte Fehler kann übrigens durch Anwendung eines möglichst kleinen Zersetzungsgefässes vermindert werden.

Im Interesse des Princips, Apparate von möglichst vielseitiger Anwendbarkeit zu construiren, wäre es gelegen, den in Fig. 40 abgebildeten Apparat in unveränderter Form

---

[1]) F. Soxhlet, Landwirthschaftl. Versuchsstationen, 19, 227; Cl. Winkler, Industriegase, S. 89.

auch für gravimetrische Bestimmungen zu verwenden. Der Vierweghahn h, welcher speciell für Gasanalysen vorzuziehen ist, eignet sich jedoch weniger gut für absolute Messungen von Gasen, welche in dem Zersetzungsgefäss D entwickelt werden, und für das Luftverdrängungsverfahren. Denn da dieser Hahn nicht im Stande ist, die Communication des Compensators mit dem Zersetzungsgefäss D und mit dem Messgefäss A zu gleicher Zeit herzustellen, so ist man bei Verwendung desselben gezwungen, die Druckconstanz im Zersetzungsgefäss D, resp. in der V. Meyer'schen Birne dadurch herzustellen, dass man das Druckgefäss in gleiche Höhe bringt mit dem Flüssigkeitsniveau im Messgefäss, bevor man die Verbindung mit dem Compensator herstellt, ein Verfahren, welches in Bezug auf die Genauigkeit der Druckmessung mit Hilfe eines Differentialmanometers weit nachsteht, für das Luftveränderungsverfahren aber immerhin genügt wegen der sonstigen Fehler bei der Dampfdichtebestimmung.

Bei der Messung von Gasen, welche aus flüssigen Körpern entwickelt werden, kann diese Ungenauigkeit auch bei Verwendung des Vierweghahnes vollständig vermieden werden, wenn man die Gase in einem solchen Zersetzungsgefäss entwickelt, das gar keine Luft enthält, z. B. in den in Fig. 132 und 133 abgebildeten Gastitrirpipetten, aus welchen das entwickelte Gas zum Zwecke der Messung vollständig in das Messgefäss übergeführt werden kann. Bei Verwendung der letzteren, welche auch derart modificirt werden kann, dass das graduirte Röhrchen durch einen mit Marken versehenen Becheraufsatz ersetzt wird, verfährt man folgendermaassen: Man verbindet den horizontalen Ansatz des Dreiweghahnes h durch einen Schlauch mit dem Messgefäss und füllt die Pipette, eventuell auch den Schlauch mit Quecksilber. Dann stellt man das Druckgefäss der Pipette tief, füllt die zu untersuchende Flüssigkeit in das Aufsatzröhrchen ein, und saugt eine gemessene Menge derselben in das Innere der Pipette ein. Hierauf reinigt man das Auf-

satzröhrchen, füllt das Reagens ein und lässt je nach Umständen einen gemessenen oder ungemessenen Ueberschuss desselben vorsichtig in das Innere der Pipette eintreten, worauf man die Gasentwicklung durch Umschütteln und Erwärmen mit der Hand einleitet. Wenn dieselbe beendet ist, führt man das entwickelte Gas zum Zwecke der Messung in das Gasvolumeter oder Gasgravimeter über.

Da die Gasentwicklung oft sehr lange dauert, bisweilen Tage lang, so braucht man, wenn man das Gasvolumeter inzwischen benöthigt, die Verbindung desselben mit dem Entwicklungsgefäss nicht gleich, sondern erst nach Beendigung der Gasentwicklung herzustellen. In ganz analoger Weise verfährt man bei Verwendung der in Fig. 132 abgebildeten Gastitrirpipette als Gasentwicklungsgefäss. Doch kann man die zu untersuchende Flüssigkeit, anstatt dieselbe durch die Bürette einzufüllen, nach Entfernung des Stopfens direct in das Innere der Kugel hineinpipettiren. Auch feste Körper können auf diese Weise zum Ausgangspunkt der Untersuchung genommen werden.

Diese Art von Entwicklungsgefässen ist auch für alle sogenannten nitrometrischen Bestimmungen (Untersuchung der Nitrose) bei denen das Quecksilber an der Gasentwicklung betheiligt ist, an Stelle des Nitrometers von Lunge zu verwenden. Die chemische Umsetzung bei der Nitrosebestimmung findet nach folgenden Gleichungen statt (Lunge):

$$N_2O_3 + H_2SO_4 + 2\,Hg = 2\,NO + Hg_2SO_4 + H_2O$$

$$2\,HNO_3 + 3\,H_2SO_4 + 6\,Hg = 2\,NO + 3\,Hg_2SO_4 + 4\,H_2O$$

B. Anwendung eines Gasgravimeters.

Für wissenschaftliche Laboratorien ist höchstens die Gewichtsmessung zweier Gase von solcher Bedeutung, dass sie die Construction von besonderen Gasgravimetern

nothwendig machen, nämlich der Stickstoff und die Kohlensäure.

Die gravimetrische Bestimmung der Kohlensäure kann zur Bestimmung von kohlensauren Salzen und für Verbrennungen dienen. Noch wichtiger ist sie gegenwärtig für die quantitative Bestimmung von Zucker durch Gährung. (Bestimmung des Zuckers im Harn.)

Noch viel wichtiger sind die gasgravimetrischen Stickstoffbestimmungen; denn während einerseits die gravimetrische Bestimmung der Kohlensäure in Folge ihrer Löslichkeit oft nicht sehr genau ausfällt, und während andererseits eine sehr exacte und bequeme gewichtsanalytische Bestimmung der Kohlensäure möglich ist, liegt die Sache beim Stickstoff gerade umgekehrt. Dazu kommt noch, dass der Stickstoff sich aus allen stickstoffhältigen Verbindungen (freilich in mehr oder weniger einfacher Weise) in reinem gasförmigem Zustande abscheiden lässt. Aus diesen Umständen ergibt sich die Wichtigkeit der nitrometrischen Bestimmungen.

Von grosser praktischer Bedeutung sind die nitrometrischen Bestimmungen der Ammoniumsalze und Amine, und vor allem die Bestimmung des Stickstoffs im Harn.

Die Bestimmung der Ammoniumsalze erfolgt durch Bromnatronlauge. (80 g NaOH werden mit Wasser zu einem Liter gelöst und in die abgekühlte Mischung allmählich 200 cm^3 Brom eingetragen.) Die Umsetzung findet nach folgender Gleichung statt:

$$2\ R.\ NH_4 + 3\ Na\ OBr + 2\ Na\ OH = 2\ R\ Na + $$
$$+ 3\ Na\ Br + 5\ H_2O + 2\ N$$

Der Harnstickstoff wird ebenfalls durch die Einwirkung von Bromnatronlauge in Freiheit gesetzt und auf diese Weise gravimetrisch bestimmt.

Die Bestimmung primärer aliphatischer Amine erfolgt mittelst salpetriger Säure nach der Gleichung:

$$R\ NH_2 + HNO_2 = ROH + H_2O + 2\ N.$$

Eine weitere Ausarbeitung dieser Methode wäre sehr wünschenswerth.

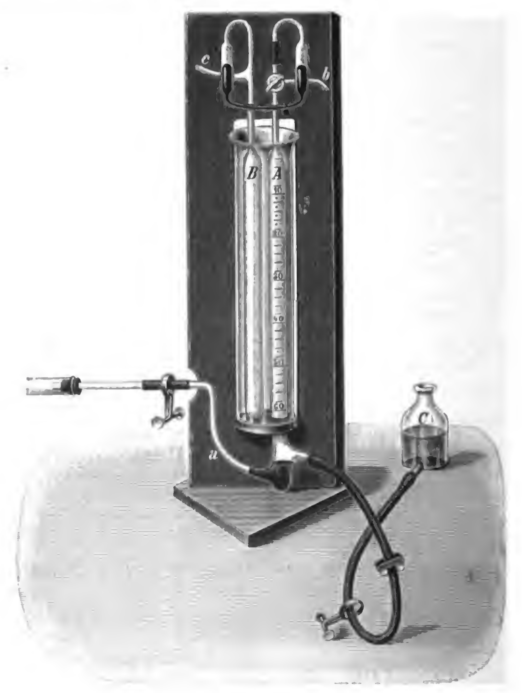


Fig. 137.

Das allgemeinste und deshalb das wichtigste nitrometrische Verfahren ist jedoch die Stickstoffbestimmung nach Dumas in der organischen Elementaranalyse; deswegen möge der zu diesem Zwecke dienende

Apparat[1]) als einziges Beispiel für die Anwendung eines Gasgravimeters gewählt und im folgenden ausführlich beschrieben werden.

Die Messröhre A (Fig. 137) und das Correctionsrohr B sind von einem gemeinschaftlichen Wassermantel umgeben. Die Messröhre ist unten durch etwas Quecksilber abgesperrt, welches das untere Ende derselben und einen Theil des Gasentbindungsrohres a erfüllt. Letzteres wird durch einen mit Quetschhahn versehenen Gummischlauch mit dem aus der Verbrennungsröhre tretenden Gasableitungsrohr verbunden. Wenig höher befindet sich eine zweite Tubulatur, welche durch einen starken Gummischlauch mit der mit etwa 40procentiger Kalilauge gefüllten Flasche C in Verbindung steht. An dem Verbindungsschlauch befinden sich ein Quetschhahn und eine Klemmschraube.

Das obere Ende der Messröhre wird durch einen Dreiweghahn (Fig. 84—87) gebildet, welcher die Verbindung mit dem Differentialmanometer oder durch ein offenes Röhrchen b die Verbindung mit der äusseren Luft herstellen kann. Dieser Dreiweghahn kann auch durch einen Zweiweghahn nach Greiner und Friedrichs (Fig. 64—66) ersetzt werden.[1])

Da es sich bei diesem Apparate nicht um sehr exacte Gasmessungen handelt, so wurde für denselben, wie aus der Abbildung ersichtlich, ein Quecksilber-Differentialmanometer gewählt, wie bei Fig. 38.

Die Messröhre A fasst vom Hahne angefangen bis zum unteren Ende der Theilung 51·50 cm³, d. i. nämlich das Volumen, welches 60 mg Stickstoff bei 20° C und 760 mm Quecksilberdruck einnehmen. (Vgl. S. 121.) Dieser Raum ist in 60 Theile mit Unterabtheilung in Fünftel getheilt, so dass man die Zehntel noch ganz gut schätzen kann. Soll der Apparat noch anderen Zwecken dienen ausser der Stickstoffbestimmung, so befindet sich neben dieser Theilung noch eine zweite in Cubikcentimeter und deren Fünftel.

---

[1]) Otto Bleier, Berl. Ber. XXX, 3124.

Der Compensator B, welcher in bekannter Weise mit dem Normalvolumen Luft gefüllt ist (vgl. S. 92, Fig. 38), enthält auf seinem Boden etwas 40procentige Kalilauge. Bei der Berechnung des Normalvolumen's muss selbstverständlich auf die Dampfspannung der Kalilauge Rücksicht genommen werden. Die Tubulatur des Compensators ist bei dem abgebildeten Apparate bei c zugeschmolzen.

Statt den Compensator mit dem Normalvolumen Luft zu füllen, könnte man in denselben auch eine derartige Quantität Stickstoff einfüllen, dass jeder Cubikcentimeter desselben 1 mg wiegt, oder aber ein gleiches Luftvolumen. Trotzdem auf diese Weise die Herstellung des Apparates etwas vereinfacht wird (denn die Messröhre braucht nur mit einer Cubikcentimeter-Theilung versehen zu sein), halte ich die Ausführung dieses Gedankens nicht für sehr zweckmässig, weil die Differenz gegenüber dem Atmosphärendruck unter Umständen ziemlich bedeutend sein kann. (Vgl. S. 56.)

Ausführung der Stickstoffbestimmungen: Zum Beginne der Operation stellt man durch den Dreiweghahn die Verbindung mit dem Luftröhrchen b her und hebt C, bis die Kalilauge in A bis an den Hahn kommt; nun schliesst man diesen und führt die Verbrennung ganz wie gewöhnlich aus, wobei wie immer die zuerst durch die Kohlensäure verdrängte Luft durch kurzes Oeffnen des Hahns entfernt wird; dann erst beginnt die eigentliche Verbrennung der Substanz. Zuletzt verschliesst man das Röhrchen a durch den Quetschhahn, löst die Verbindung zwischen dem Apparate und der Verbrennungsröhre und wartet noch 20–25 Minuten, bis sich die Temperatur von A und B vollständig ausgeglichen hat; inzwischen ist auch der letzte Rest der Kohlensäure absorbirt worden und die an den Wänden haftende Kalilauge herabgeflossen. Dann hebt man C so weit, bis das Quecksilber im Differentialmanometer seine normale Ruhestellung wieder ungefähr erreicht hat, und besorgt die feinere Einstellung mit Hilfe des an den Verbindungsschlauch angelegten Quetschhahnes und der Klemmschraube. Man

kann nun ohne alle Rechnung und ohne sich um Barometerstand und Temperatur zu kümmern, den entwickelten Stickstoff direct in Milligrammen und deren Zehnteln ablesen und zwar mit grosser Genauigkeit.

Um zu verhindern, dass der Hahn fortwährend von der concentrirten Kalilauge benetzt wird, kann man derart vorgehen, dass man die Messröhre immer nur bis zu der unterhalb des Hahnes befindlichen Capillarröhre einfüllt; in diesem Falle muss auch die Theilung der Messröhre von diesem Punkt angefangen gerechnet werden.

Anstatt den Stickstoffmessapparat direct mit der Verbrennungsröhre zu verbinden, kann man auch derart vorgehen, dass man die Verbrennungsröhre zunächst unter Vermittlung einer Töpler'schen Luftpumpe mit einer mit Kalilauge gefüllten Gaspipette verbindet und erst später nach Absorption der Kohlensäure den aufgesammelten Stickstoff in den Stickstoffmessapparat überführt, bei welchem dann nicht Kalilauge, sondern Wasser als Sperrflüssigkeit dient. In diesem Falle und überhaupt bei allen anderen Anwendungen des Apparates lässt man das zu untersuchende Gas nicht von unten durch das Gasentbindungsrohr a, sondern von oben durch das Röhrchen b eintreten, während a verschlossen bleibt.

Dieser Apparat ist für verschiedene Zwecke verschiedenartig zu modificiren. Insbesondere ist die einfache Gasmessröhre durch eine zweischenkelige Messröhre mit Reserveräumen zu ersetzen, wenn dieselbe ein grösseres Volumen fassen soll. Eventuell braucht die Theilung nicht das ganze Volumen zu umfassen. Quecksilber ist für Stickstoffbestimmungen nur dann, wenn eine sehr grosse Genauigkeit erreicht werden soll, als Sperrflüssigkeit anzuwenden; sonst im allgemeinen Wasser.

IV. THEIL.

Bestimmung der Dampfspannung und der Dampfdichte.

ERSTER ABSCHNITT.

Die statische Siedepunktsbestimmung.

Der normale Siedepunkt einer Substanz ist diejenige Temperatur, bei welcher die Tension ihres gesättigten Dampfes 760 mm Quecksilberdruck erreicht. Er kann auf zweierlei Weise bestimmt werden, entweder durch wirkliches Sieden, d. h. durch fortwährende Ueberwindung des Atmosphärendruckes (dynamische Siedepunktsbestimmung) oder durch Messung des Dampfdruckes, ohne dass der Dampf eine Arbeit leistet (statische Siedepunktsbestimmung).

Die statische Siedepunktsbestimmung, welche auch das theoretisch einwandfreiere Verfahren ist, besitzt den Vortheil, dass sie nur eine geringe Substanzmenge beansprucht.

Die statische Siedepunktsbestimmung bei vermindertem Drucke ist die Bestimmung der Temperatur, bei welcher der gesättigte Dampf einen gemessenen, niedrigeren Druck erreicht als den normalen. Dieselbe kann

mit Hilfe des Hofmann'schen Apparates zur Dampfdichtebestimmung[1]) ausgeführt werden. Der Vorgang ist dem bei der Dampfdichtebestimmung so ähnlich, dass eine Beschreibung kaum nothwendig erscheint: Man lässt eine nicht gewogene, aber im Gegensatze zur Dampfdichtebestimmung im Ueberschusse vorhandene Substanzmenge in bekannter Weise über das Quecksilber der Hofmann'schen Röhre in die Barometerleere emporsteigen. In Folge der Tension der verdampfenden Substanz beginnt das Quecksilber in der Messröhre sogleich zu sinken. Sobald Druckconstanz eingetreten ist, wird der Versuchsdruck gemessen. Der Dampfdruck der Substanz ergibt sich aus dem äusseren Barometerstande, der reducirten Quecksilberhöhe in der Messröhre und der Tension des Quecksilberdampfes bei der Versuchstemperatur. Um die reducirte Quecksilberhöhe möglichst genau ermitteln zu können, soll sich innerhalb des Heizmantels neben der Messröhre eine Barometerröhre befinden. Die Versuchstemperatur, welche sich im allgemeinen schon aus der Heizflüssigkeit und dem äusseren Luftdrucke ergibt, ist der Siedepunkt der Substanz bei dem betreffenden Drucke.

Wenn man nun, von einer niedrigen Versuchstemperatur ausgehend, dieselbe allmählich steigert, so kann man ohne besonders grossen Zeitaufwand den Siedepunkt einer Substanz bei verschiedenem Druck bestimmen. Trägt man bei diesen Versuchen die Temperatur als Abscisse, den Druck als Ordinate auf, so erhält man eine Curve, welche man die Siedepunktscurve oder Dampfdruckcurve nennen kann. Dieselbe ist nicht immer eine continuirliche, weil viele Körper sich bei einer bestimmten Temperatur zersetzen.

Die Siedepunktscurve sollte als ein wichtiges Mittel zur Identificirung und Charakterisirung chemischer Individuen Verwendung finden! Von grossem Interesse wird es namentlich sein, die Siedepunkts-

[1]) A. W. von Hofmann, Berl. Ber. I, 198.

curven bis an ihr Ende, wo Zersetzung der Substanz eintritt, zu verfolgen, weil sich daraus wichtige Schlüsse über die Stabilität chemischer Verbindungen ziehen lassen werden.

Zur Erzeugung der verschiedenen Versuchstemperaturen kann man sich eines Dampfes bedienen, welcher von einer Heizflüssigkeit erzeugt und durch eine Kühlvorrichtung condensirt wird, derart, dass der ganze Heizapparat unter verschiedenen Druck gesetzt werden kann.

In der beschriebenen Versuchsanordnung mit Hilfe des Hofmann'schen Apparates kann man aber die Siedepunktscurve nicht bis zum normalen Siedepunkt verfolgen, ebensowenig wie man den Hofmann'schen Apparat für Dampfdichtebestimmungen bei normalem Luftdrucke verwenden kann, weil der Heizmantel nicht bis in die Quecksilberwanne hineinreichen kann.

Um den Hofmann'schen Apparat auch für normalen und höheren Druck verwenden zu können, muss man ihn derart modificiren, dass die Messröhre mit einem beweglichen Druckgefäss in Verbindung steht: Man denke sich, dass die Messröhre unterhalb des Heizmantels eine seitliche Tubulatur besitzt, welche durch einen Gummischlauch mit dem Druckgefäss in Verbindung steht. Die in die Quecksilberwanne eintauchende untere Rohrmündung kann durch einen beliebigen Stopfen oder durch einen Hahn mit einer weiten Bohrung verschlossen werden, jedoch so, dass das fehlerfreie Einbringen der Substanz unterhalb des Quecksilbers möglich ist. Man könnte auch einen Warteraum für dieselbe schaffen, wie bei den Apparaten für das Luftverdrängungsverfahren. Das Einfüllen der Substanz kann auch von oben mit Hilfe eines durchbohrten Stopfens mit Quecksilberdichtung erfolgen.

Um besonders genaue Druckmessungen zu ermöglichen, ist neben der Messröhre, mit dieser communicirend, innerhalb des Heizmantels eine Barometerröhre anzubringen. Doch kann auch eine offene Nivauröhre oder eine Barometerröhre ausserhalb des Heizmantels verwendet werden.

Auch die Methoden der Druckmessung bei constantem und bei periodisch wechselndem Volumen können in entsprechender Modification angewendet werden.

Für die Druckmessung bei constanten Volumen kann der Verdampfungsraum dieselbe Form erhalten, wie bei W. Hempel's Apparat zur exacten Gasanalyse. (Eine vollständige Beschreibung der Apparate zu geben ist in dieser kurzen vorläufigen Mittheilung nicht möglich; doch werden diese Andeutungen zur Wahrung des Arbeitsgebietes genügen. Ich lege gerade in diesem Falle besonderes Gewicht darauf, weil die mir vorschwebenden Apparate sehr vielfacher Anwendungen fähig sind.)

Mit Hilfe derartiger Apparate ist es möglich, die Siedepunktscurve für niedrig siedende Substanzen bis zum normalen Siedepunkt und selbst über diesen hinaus zu verfolgen, so dass wir selbst bei solchen Körpern, welche noch bei Atmosphärendruck unzersetzt sieden, die Dampfdruckcurve bis an ihr Ende verfolgen können. Um dieses Verfahren auch für höhere Temperaturen anwendbar zu machen, kann man dem Quecksilber andere Metalle von niedrigem Schmelzpunkt (Wismuth, Zinn, Cadmium, Blei) zusetzen und so Legirungen herstellen, welche bei gewöhnlicher Zimmertemperatur gerade noch flüssig sind. Das gleiche gilt auch für die Dampfdichtebestimmung. (Auch als Thermometerflüssigkeit können solche Legirungen Verwendung finden.) Für noch höhere Temperaturen könnte man nach dem V. Meyer'schen Verfahren Wood'sches Metall verwenden. Da aber Wood'sches Metall beim Erkalten die Glaswände sprengt, so kann man statt desselben nach W. Hempel[1]) eine Legirung von 10 Theilen Wood'schem Metall mit 2–3 Theilen Quecksilber verwenden.

Die gleiche Methode eignet sich auch für die Molekulargewichtsbestimmung durch Bestimmung der Dampfdruckerniedrigung oder Siedepunktserhöhung.

---

[1]) W. Hempel, Gasanalytische Methoden, S. 337.

ZWEITER ABSCHNITT.

Dampfdichtebestimmung.

Für exacte Dampfdichtebestimmungen bei niederen und mittleren Temperaturen sind die im ersten Abschnitt angedeuteten Modificationen des Hofmann'schen Verfahrens anzuwenden. Für höhere Temperaturen und für weniger exacte Dampfdichtebestimmungen kommt nur das zuerst von Dulong vorgeschlagene und von Dumas[1]) beschriebene Luftverdrängungsverfahren in Betracht. Es unterliegt keinem Zweifel, dass dasselbe nur in zweierlei Weise praktische Verwendung finden kann, entweder durch Bestimmung des Volumens bei constantem Druck oder durch Bestimmung des Druckes bei constantem Volumen. Der erste Theil dieses Problems fand eine unübertreffliche Lösung in der Methode von Victor und Carl Meyer[2]), während von den zahlreichen Versuchen[3]), die zweite Seite desselben zu lösen, nur das Verfahren von C. Schall[3]) in Betracht kommen kann, weil es das einzige ist, bei dem man ebenso wie bei der Methode von V. und

---

[1]) Compt. rend. 78, 536.

[2]) Berl. Ber. XI, 1867 und 2253.

[3]) W. Bott und D. S. Macnair, Berl. Ber. XX, 916; Gybson Dyson, Chem. News 1887, LV, 87; C. Schall, Berl. Ber. XX, 1435, 1759; XXI, 100; XXII, 140; XXIII, 919; J. F. Eykmann, Berl. Ber. XXII, 2754, u. a.

C. Meyer die Versuchstemperatur und das Volumen des Verdampfungsgefässes nicht zu kennen braucht.

Ob nun die Volumsbestimmung bei constantem Druck oder die Druckbestimmung bei constantem Volumen in der Laboratoriumspraxis schliesslich den Sieg davontragen wird, lässt sich schwer voraussagen; sicher ist aber, dass die Druckbestimmung bei constantem Volumen in Folge des verminderten Diffusionsfehlers eine grössere Genauigkeit ermöglicht. Statt Diffusionsfehler sollte es richtiger lauten: Fehler durch die Gasströmung Denn dieser Fehler der V. Meyer'schen Methode entsteht nicht durch Diffusion, sondern dadurch, dass der aus der Birne austretende Gasstrom einen Theil der verdampften Substanz mechanisch mit sich fortreisst.

Dies ist aber bei der Dampfdichtebestimmung durch Bestimmung des Druckes bei constantem Volumen nicht der Fall, denn die Gasströmungen bleiben fast ganz auf den weiten Theil der Birne beschränkt; eine eigentliche Diffusion findet aber nur viel langsamer statt, und nur ein ganz unbeträchtlicher Theil der Substanz diffundirt während der kurzen Versuchsdauer durch den engen Stil der Birne in den kälteren Theil, da dieselbe nicht, wie bei der V. Meyer'schen Methode, mechanisch fortgerissen wird. Höhere Bedeutung gewinnt dies noch beim Arbeiten unter vermindertem Druck und bei sehr hoher Temperatur.

Das Verfahren von C. Schall (s. o.) besteht darin, dass man aus einer gewogenen Menge eines kohlensauren Salzes die Kohlensäure durch Schwefelsäure austreibt und in den Verdampfungsraum einführt. Aus dem Verhältnis der dadurch bewirkten Druckvermehrung zu der Druckzunahme, welche durch das Verdampfen der Substanz in dem gleichen Raume bei gleicher Temperatur entsteht, kann das reducirte Volumen des Dampfes berechnet werden.

Ein ähnliches, nur etwas einfacheres Verfahren habe ich unabhängig von Schall, wenn auch erst viel später gefunden. Dasselbe eignet sich sowohl für die

Dampfdichtebestimmung bei normalem als auch bei vermindertem Drucke und wird folgendermaassen ausgeführt:

Man verbindet den vorher evacuirten Verdampfungsraum (eine V. Meyer'sche Birne oder einen einfachen Kolben) mit dem Messgefäss eines Gasvolumeters. Nachdem das Verbrennungsgefäss auf die constante Verdampfungstemperatur gebracht ist, lässt man einige Cubikcentimeter des im Gasvolumeter befindlichen Gases in den Verbrennungsraum eintreten (soviel, als nothwendig erscheint, um den für den Anfang der Vergasung gewünschten Druck zu erzeugen) und misst die dadurch hervorgerufene Druckzunahme. Hierauf lässt man den zu vergasenden Körper aus dem Warteraum in die Birne fallen und misst die Druckzunahme wieder in derselben Weise wie vorher.

Bezeichnen wir nun mit

p das Gewicht der verdampften Substanz, mit

v das im Gasvolumeter gemessene, in das abgeschlossene System hineingebrachte Gasvolumen, mit

h' die durch dasselbe hervorgerufene Drucksteigerung, mit

h'' die durch die verdampfte Substanz hervorgebrachte Drucksteigerung, so ist die auf Luft bezogene Dampfdichte

$$D_L = \frac{p\,h'}{z'\,v\,h''} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (I.)$$

und die aus Wasserstoff bezogene Dampfdichte

$$D_H = \frac{p\,h'}{z''\,v\,h''} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (II.)$$

wobei die Zahl z' das Gewicht von 1 cm^3 Luft im Normalzustande bedeutet, z'' das Gewicht von 1 cm^3 Wasserstoff im Normalzustande.

Streng genommen müssten wir auch das verschwindende Volumen der Substanz berücksichtigen. Bezeichnen wir dasselbe mit φ, so geht die Formel (I) über in

$$D_L = \frac{p\,h'}{z'(v\,h'' + \varphi\,h')} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (III.)$$

Schliesslich könnte man noch eine Correctur dafür anbringen, dass das die Substanz enthaltende Gefässchen beim Herabfallen in die heisse Birne sein Volumen nicht in gleichem Maasse ändert, als es die dadurch verdrängte Luft thun würde.

Zum Zeichen, dass die Bestimmung richtig ausgeführt wird, muss der Druck ziemlich rasch auf sein Maximum steigen und dann noch einige Zeit constant bleiben. Wenn er zu rasch wieder sinkt, so ist die angewandte Substanzmenge zu gross; wenn er zu langsam steigt, so ist die Temperatur der Birne zu niedrig. Wenn schon bei der ersten Druckbestimmung vor der Vergasung der Substanz der Druck nicht constant zu erhalten ist, so ist entweder der Apparat irgendwo undicht, oder die Temperatur nicht constant. In allen diesen Fällen kann man keine verlässlichen Resultate erwarten.

Sobald eine Bestimmung beendet ist, kann man sofort nach der Evacuirung des Apparates zur nächsten Bestimmung schreiten, und zwar ist diesmal das Einlassen eines Vergleichsgases aus dem Gasvolumeter nicht mehr nothwendig, wenn die Temperatur constant geblieben ist. Das nochmalige Einführen des Vergleichsgases hätte nur den Zweck, die Constanz der Temperatur zu controlliren.

Wenn die Dampfdichtebestimmungen bei sehr niedrigem Druck ausgeführt werden sollen, so kann man das in den Verdampfungsraum eingeführte Gasvolumen vor der Verdampfung absaugen und dann nochmals den Druck messen, bevor man die Substanz in den Verdampfungsraum hineinfallen lässt.

Während der ganzen Versuchsdauer muss der Apparat wenigstens so weit trocken sein, dass der zurückbleibende Wasserdampf auch im kälteren Theile desselben seinen Sättigungspunkt nicht erreicht, so dass derselbe ebenso wie die übrigen Gase dem Boyle'schen Gesetze folgt.

Auch für die zweite Art des Luftverdrängungsverfahrens, nämlich für die Volumsbestimmung bei constantem Druck (Methode von Victor und Carl Meyer) ist das Volumen der verdrängten Luft in einem Gasvolumeter zu messen; die Versuchsanordnung ist eine ähnliche, wie bei allen gasgravimetrischen Bestimmungen. Bezeichnet man das Gewicht der verdampften Substanz mit p, das im Gasvolumeter gemessene verdrängte Luftvolumen mit v, das Gewicht von 1 cm^3 Luft im Normalzustande mit z', so ist die auf Luft bezogene Dampfdichte

$$D_L = \frac{p}{z' v}$$

Während es aber bei der Dampfdichtebestimmung durch Druckmessung bei constantem Volumen für die Anordnung und Ausführung des Versuches nahezu gleichgiltig ist, unter welchem Drucke man arbeitet, ist dies bei der Methode von V. Meyer nicht der Fall. Die V. Meyer'sche Methode ist nur beim Arbeiten bei normalem Luftdruck, wobei eine Druckbestimmung überhaupt nicht erforderlich ist, allen anderen Methoden in Bezug auf ihre Einfachheit überlegen; deshalb hat sich auch V. Meyer selbst seit jeher dagegen gewährt, seine Methode durch das Arbeiten unter vermindertem Druck complicirter zu gestalten, und gemeinschaftlich mit R. Demuth[1]) ein Verfahren ausgearbeitet, durch welches sich auch bei normalem Luftdruck eine verhältnismässig bedeutende Siedepunkserniedrigung erzielen lässt.

Ein anderes Verfahren, durch welches sich eine noch grössere Siedepunktserniedrigung bei normalem Luftdruck erzielen lässt, soll im folgenden kurz skizzirt werden.

Bekanntlich verdampft eine Mischung zweier Flüssigkeiten von verschiedenem Siedepunkt je nach dem Mischungsverhältnis bei allen Temperaturen, die zwischen dem Siedepunkt dieser beiden Flüssigkeiten liegen. Dies lässt sich zur

[1]) R. Demuth und V. Meyer, Berl. Ber. XXIII, 311.

Dampfdichtebestimmung derart benützen, dass man nicht den zu untersuchenden Körper selbst zum Ausgangspunkte wählt, sondern irgend eine Mischung (Legirung, Lösung, Emulsion u. s. w.) desselben mit einem anderen niedriger siedenden Körper. Vorbedingungen hiefür sind folgende:

1. Die beiden Körper dürfen auf einander nicht einwirken und auch nicht auf das Gas, in welchem die Verdampfung erfolgt.

2. Das Gewichtsverhältnis der beiden Körper und die Summe ihres Gewichtes muss genau bekannt sein.

3. Die Dampfdichte der niedriger siedenden Substanz muss bekannt sein. Die Rechnung ist dann sehr einfach. Bezeichnet man mit

p das Gewicht der in den Verdampfungsraum eingebrachten Substanz (also die Summe der Gewichte der beiden Substanzen), mit

p' das Gewicht des beigemengten niedriger siedenden Bestandtheiles, mit

v' das aus den gegebenen Daten leicht zu berechnende Volumen, welches der Dampf des beigemengten Bestandtheiles unter den Bedingungen des Gasvolumeters gemessen, einnehmen würde, und mit

v das im Gasvolumeter thatsächlich gemessene Volumen des verdrängten Gases, so ist die auf Luft bezogene Dampfdichte des untersuchten Körpers

$$D_L = \frac{p - p'}{(v - v')\, z'}$$

Die Zahl z' bedeutet wieder das Gewicht von 1 cm^3 Luft im Normalzustande.

Da die oben genannten drei Bedingungen im allgemeinen nicht allzu schwer zu finden sind, so ist das Verfahren ein ziemlich allgemeines. Selbstverständlich kann man auch in diesem Falle alle jene Mittel anwenden, welche R. Demuth und V. Meyer zur Beschleunigung der Verdampfung vorgeschlagen haben.

Im Anschluss an die hier beschriebenen Methoden der Moleculargewichtsbestimmung will ich noch ganz kurz mittheilen, dass ich die Absicht habe, zu untersuchen, in welcher Weise die Löslichkeit von Gasen durch andere gelöste Substanzen beeinflusst wird. Auf die hiebei sich ergebenden Gesetzmässigkeiten wird sich, wie ich hoffe, eine neue Methode der Moleculargewichtsbestimmung gründen lassen, zum mindesten aber werden dieselben für die Theorie der Lösungen von Interesse sein. Die Versuchsanordnung wird eine ähnliche sein, wie bei gasgravimetrischen und gasstereometrischen Bestimmungen.

V. THEIL.

Das Messen von Hohlräumen, Flüssigkeiten und festen Körpern auf gasometrischem Wege. (Gasstereometrie.)

1. Das Messen von Hohlräumen.

Nur in den seltensten Fällen kann der Inhalt eines Hohlraumes auf geometrischem Wege aus den linearen Dimensionen berechnet werden. In allen anderen Fällen muss man sich der Vermittlung eines anderen Körpers bedienen, welcher sich den Formen des Hohlraumes möglichst anschmiegt.

Diese Vermittlerrolle wurde bisher ausschliesslich den Flüssigkeiten zugewiesen. Es gibt aber Fälle, wo das Einfüllen einer Flüssigkeit zu diesem Zwecke Schwierigkeiten macht oder geradezu unmöglich ist. Ich will nur einige Beispiele nennen: Man kann vor die Aufgabe gestellt sein, zu ermitteln, welches Volumen in einer vollständig gefüllten Chlorcalciumröhre, oder überhaupt in einem gefüllten Absorptionsapparate oder in einer vollständig beschickten Verbrennungsröhre für die organische Elementaranalyse frei bleibt, oder das Volumen eines (zum Evacuiren bestimmten) verzweigten Rohrsystems u. s. w. In allen diesen Fällen bereitet die Volumsbestimmung mit Hilfe einer Flüssigkeit

zum mindesten grosse Schwierigkeiten, während der Bestimmung des in den betreffenden Hohlräumen vorhandenen Luftvolumens nur dann ein Hindernis entgegensteht, wenn dieselben nicht gasdicht sind.

Der naheliegendste Gedanke zur Erreichung dieses Zweckes ist wohl der, den Hohlraum mit einer Töpler'schen Luftpumpe zu verbinden und die aus demselben ausgepumpte Luft in ein Gasvolumeter überzuleiten und zu messen. Das gemessene Gasvolumen muss selbstverständlich auf die Temperatur- und Druckverhältnisse des zu messenden Hohlraumes umgerechnet werden. Dieses Verfahren kann aber nur dann angewendet werden, wenn der zu messende Raum sehr gasdicht ist.

Es ist aber durchaus nicht nöthig, den zu messenden Raum vollständig zu evacuiren; es genügt, nur einen Theil der darin befindlichen Luft zu entnehmen. Aus diesem Luftvolumen und dem Verhältnis der dadurch entstandenen Druckverminderung zu dem ursprünglichen Drucke in dem zu messenden Raume erfährt man das ursprüngliche Luftvolumen. In umgekehrter Weise kann man ein gemessenes Luftvolumen in den zu bestimmenden Raum hineinspressen und die Druckzunahme bestimmen. In diesen beiden Fällen ist die Einschaltung einer Töpler'schen Luftpumpe nicht nöthig und man kann den zu messenden Raum direct mit einem beliebigen Gasmessgefäss verbinden.

Ein anderes Verfahren beruht darauf, die Luft aus dem zu messenden Raume durch Kohlensäure oder Chlorwasserstoff zu verdrängen und das Volumen dieses Gases gewichtsanalytisch oder titrimetrisch zu bestimmen.

Alle diese Verfahrungsweisen besitzen den Nachtheil, dass sie die Reduction des gemessenen Gasvolumens auf die ursprünglichen Temperatur- und Druckverhältnisse nothwendig machen.

Die im folgenden zu beschreibende Methode beruht darauf, ein unbekanntes Gasvolumen um ein bekanntes Volumen auszudehnen oder zusammen-

zudrücken und aus der dadurch entstehenden Druckveränderung zu berechnen. Ein Beispiel zur Erläuterung dieses Princips ist in Fig. 138 gegeben.

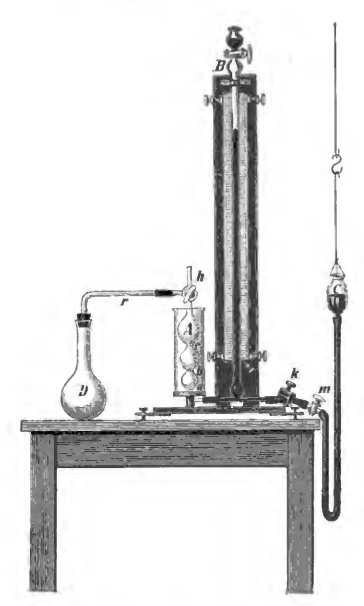


Fig. 138.

Der zu messende Raum ist im vorliegenden Falle der Glaskolben D. Derselbe steht durch das rechtwinkelig abgebogene Capillarrohr r mit dem horizontalen Rohransatz des Zweiweghahnes h (Fig. 68 und 69), welcher den oberen Abschluss des Messgefässes A bildet, in Verbindung. Das letztere gehört dem bereits auf Seite 50 angedeuteten Apparate

an, in welchem die Gasmessung durch Bestimmung des Druckes bei periodisch wechselndem Volumen erfolgt. Derselbe unterscheidet sich von dem in Fig. 8 abgebildeten Apparat nur durch das Messgefäss, welches zwei Einschnürungen besitzt und vom Hahne h bis zur Marke a 50 cm^3 fasst, von da bis zur Marke b 10 cm^3 und von b bis c wieder 10 cm^3.

(Ueber die Handhabung des Apparates bei Gasanalysen mag bei dieser Gelegenheit erwähnt werden, dass der Quecksilbermeniscus bei der ersten Gasmessung auf die Marke a, nach der Absorption der einzelnen Gasbestandtheile entweder auf die Marke a oder auf b oder auf c eingestellt wird, und dass die an der Barometerröhre B abgelesenen Resultate, um direct vergleichbar zu sein, mit 3/5 multiplicirt werden müssen, wenn auf die Marke c, mit 4/5, wenn auf die Marke b eingestellt ist.)

Ausführung der Volumsbestimmungen: Durch Heben des Quecksilberreservoirs C füllt man das Messgefäss A bis zum Hahne h mit Quecksilber; hierauf setzt man den Apparat so zusammen, wie dies aus der Abbildung ersichtlich ist und stellt durch den Hahn h die Verbindung des Messgefässes mit der Verbindungscapillare r her, nachdem man zuvor durch Drehen des Hahnes die Luft in D auf den Atmosphärendruck gebracht hat. Dann liest man den Druck, welcher dem herrschenden Barometerstande gleich sein muss, an der Barometerröhre ab. Durch Senken von C stellt man jetzt den Quecksilbermeniscus im Messgefäss auf eine der Marken ein und liest wieder den Druck im Barometerrohr ab. Aus diesen beiden Ablesungen ergibt sich der Inhalt des Kolbens D plus der Verbindungscapillare r. Wenn p den Luftdruck bei der ersen Ablesung, p' den Druck bei der zweiten Ablesung und v das Volumen, um welches das Gas ausgedehnt wurde, bedeutet, dann ist nach dem Boyle'schen Gesetz das Volumen des Gases in D

$$x = \frac{p' \, v}{p - p'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1.)$$

Um das Resultat zu controlliren, kann man gleich von Anfang an auf zwei verschiedene Marken einstellen.

Abgesehen von dieser Controlle lässt sich das Verfahren selbstredend auch mit den Apparaten für die Druckbestimmung bei constantem Volumen (z. B. Fig. 8) ausführen. Eine kleine Modification des Verfahrens, welche jedoch nur mit diesem Apparate auszuführen ist und welche sich dann empfiehlt, wenn das zu messende Volumen gegenüber dem Messgefässe sehr klein ist, besteht darin, das man von Anfang an auf die Marke c einstellt und dann das Gas bis zur Marke b oder a ausdehnt. Die Berechnung kann auch in diesem Falle genau so erfolgen wie dies oben angegeben wurde. Nur muss am Schlusse das Volumen vom Hahne h bis zur Marke c (30 cm^3) abgezogen werden.

Diese Berechnungsweise ist aber insoferne nicht die exacteste, als durch dieselbe eine von vornherein bekannte Grösse, nämlich das am Schlusse abzuziehende Volumen, in die zu suchende Grösse eingerechnet wird. Dadurch werden die Fehlerquellen etwas vergrössert. Um dies zu vermeiden, kann man folgende Berechnungsweise anwenden:

$$(x + v)\, p = (x + v + v')\, p'$$

$$x = \frac{p' v + p' v' - p v}{p - p'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2.)$$

wobei v das Volumen von dem Hahne h bis zur Marke c, v' die Volumsveränderung, p den Druck bei der ersten Ablesung und p' den Druck bei der zweiten Ablesung bedeutet; x ist das gesuchte Volumen.

Wie man bemerkt, ist bei diesen Berechnungsweisen die Temperatur gar nicht berücksichtigt. Dies setzt voraus, dass die Temperatur des zu messenden Raumes und des Gasmessgefässes die gleiche und während der Versuchsdauer constant sei. Diese Temperaturgleichheit kann in roher Weise schon dadurch erreicht werden, dass man den Kolben B in ein grösseres Kühlgefäss eintaucht, welches ebenso wie der Wassermantel des Messgefässes A mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt ist. Für exactere Messungen kann man

beiderseits Eiswasser anwenden. (Um sicher zu sein, dass die Gefässe A und D die Temperatur des Eiswassers angenommen haben, muss man ungefähr eine halbe Stunde warten). Auch kann man es so einrichten, dass das Kühlwasser zunächst den zu messenden Raum und dann das Messgefäss umkreist oder umgekehrt. Eine andere Methode zur Erzeugung einer gleichmässigen Temperatur ist die Verwendung von Dämpfen, z. B. Aetherdampf, welcher von einem Aspirator unter gleichmässigem Drucke angesaugt wird. Am besten ist es jedoch, wenn die Form des zu untersuchenden Raumes es gestattet, denselben und das Messgefäss mit einem gemeinsamen Kühlmantel zu umgeben. In diesem Falle kann man auch die auf Seite 102—108 und die auf Seite 108—110 beschriebenen Compensationsmethoden anwenden.

Noch genauere Resultate lassen sich durch die Anwendung eines Differentialmanometers in Verbindung mit einem Vergleichsgase erzielen, und zwar eignet sich für diese Zwecke nur die auf Seite 77—88 beschriebene Gasmessung bei periodisch wechselndem Volumen. Die Anwendung dieses Verfahrens beruht darauf, dass ein unbekanntes Gasvolumen um ein bekanntes Volumen ausgedehnt oder zusammengedrückt und die entsprechende Volumsänderung an einem unter den gleichen Bedingungen stehenden Vergleichsgase von bekanntem Volumen gemessen wird. Das Princip ist demnach genau dasselbe wie bei der oben beschriebenen Methode, nur dass die Druckmessung hier durch eine Volumsmessung ersetzt wird. Da aber nach dem Boyle'schen Gesetze das Volumen eines Gases dem Drucke umgekehrt proportional ist, so hat man bei der oben angegebenen Berechnungsweise die erste Druckmessung hier einfach durch die zweite Volumsablesung des Vergleichsgases und die zweite Druckmessung hier durch die erste Volumsmessung des Vergleichsgases zu ersetzen. Bezeichnen wir also das ursprüngliche Volumen des Vergleichsgases mit 100, das Volumen des Vergleichsgases nach der Volumsveränderung des zu messenden Gases mit φ,

so hat man bei den oben angegebenen Formeln einfach die Grösse p durch φ und die Grösse p′ durch 100 zu ersetzen. Die obige Formel (1) geht demnach über in

$$x = \frac{100\,v}{\varphi - 100}$$

Da aber $\varphi - 100$ nichts anderes ist als die abgelesene Volumsvermehrung des Vergleichsgases, so können wir diese mit z bezeichnen und erhalten so die einfache Formel

$$x = \frac{100\,v}{z} \quad . \; . \; . \; . \quad (3.)$$

In gleicher Weise geht die obige Formel (2) über in

$$x = \frac{100\,v + 100\,v' - \varphi\,v}{\varphi - 100} \quad . \; . \; . \; . \quad (4.)$$

Im allgemeinen wird man natürlich die einfachere Berechnungsweise (1) und (3) vorziehen.

Die Methoden der gasometrischen Volumsbestimmung können auch zur Aichung und Graduirung von Messgefässen, namentlich von Gasmessgefässen benützt werden.

---

2. Anwendung des Luftverdrängungsverfahrens zum Messen fester und flüssiger Körper und zur Bestimmung des specifischen Gewichtes (Gaspyknometrie).

Füllt man in den Kolben D (Fig. 138), nachdem man den Inhalt desselben einschliesslich der Verbindungscapillare r in der oben beschriebenen Weise ermittelt hat, eine gewogene Menge einer Flüssigkeit oder eines festen Körpers ein und setzt man den Stopfen wieder genau in derselben Weise ein wie vorher, so kann man den von der eingefüllten Substanz freibleibenden Raum in der gleichen Weise auf gasometrischem Wege ermitteln. Die Differenz zwischen diesem Volumen und dem vorher gefundenen (oder ein für allemal bekannten)

ergibt das Volumen der eingefüllten Substanz. Dividirt man durch dasselbe das Gewicht der Substanz, so erfährt man dadurch ihr specifisches Gewicht.

Dieses Verfahren zur Bestimmung des specifischen Gewichtes fester und flüssiger Körper auf gasometrischem Wege will ich als »Gaspyknometrie« bezeichnen. Es bietet namentlich für feste Körper von pulverförmiger oder flockiger Consistenz, besonders wenn sie ein geringes specifisches Gewicht besitzen, verschiedene Vortheile.

Die in Fig. 138 dargestellte Versuchsanordnung kann selbstverständlich schon deshalb keine sehr genauen Resultate ergeben, weil sich ein Kautschukstopfen selbst in einen engen Hals und mit Hilfe einer kreisförmigen Marke nicht wieder ganz in der gleichen Weise einsetzen lässt. Wenn dagegen der Kolben einen mit einem Glasstöpsel verschliessbaren Tubus zum Einfüllen der Substanz besitzt, dann braucht beim Einfüllen der Substanz an der Zusammenstellung des Apparates nicht gerührt werden, so dass der Fehler durch den Kautschukstopfen wegfällt. Doch ist es in jedem Falle besser, wenn das Gefäss, welches für die Aufnahme der zu messenden Substanz bestimmt ist, oben nicht durch einen Kautschukpfropfen, sondern durch einen hohlen Glasstopfen, welcher oben in eine enge Glasröhre übergeht, verschliessbar ist, wie ein Pyknometer. Denn in diesem Falle kann der Inhalt des Gefässes inclusive der Verbindungscapillare ein für allemal möglichst genau bestimmt werden, so dass man diese Bestimmung nicht immer wiederholen muss.

Für exactere Bestimmungen könnte z. B. folgende Versuchsanordnung verwendet werden: Man denke sich innerhalb des äusseren Wassercylinders bei Fig. 28 (S. 78) einen Metallstab, welcher vertical verschiebbar ist und als Klammerstativ dient. Die Führung für diesen Metallstab kann sich an einem Messingkranz befinden, welcher den oberen Rand des äusseren Cylinders umfasst, oder an dem Holzgestell (oder auch ausserhalb des Apparates). An seinem unteren Ende ist der Metallstab mit einer oder zwei Klammern ver-

sehen, in welche der für die Aufnahme der zu messenden Substanz bestimmte »Messraum« eingespannt wird. Derselbe kann ein Pulverglas sein mit dicht eingeriebenem, in der Mitte durchbohrtem Glasstopfen, in dessen Durchbohrung ein kurzer, enger Glasstutzen eingeschliffen ist, oder auch ein Gefäss nach Art der gebräuchlichen Pyknometer. Am geeignetsten für die Platzverhältnisse des Apparates wäre jedoch ein cylindrisches Gefäss nach Art einer Reagensröhre, welches oben durch einen gut eingeschliffenen, durchbohrten Glasstöpsel verschlossen ist. Der Rohransatz des durchbohrten Glasstopfens kann entweder durch einen starkwandigen Kautschukschlauch von geringem Lumen oder durch ein abgebogenes capillares Glasrohr und zwei kurze Kautschukschlauchverbindungen mit dem horizontalen Ansatze des Hahnes h' (Fig. 28) verbunden werden.

Die gaspyknometrischen Bestimmungen werden nun folgendermaassen ausgeführt: Zum Beginne der Operation stellt man den Quecksilbermeniscus im Compensator auf die Marke m ein und füllt das Messgefäss A bis zum Hahne h' vollständig mit Quecksilber. Man verschiebt nun den Metallstab, welcher als Träger für den »Messraum« dient, nach aufwärts, bis der Glasstöpsel sich oberhalb der Oberfläche des im äusseren Cylinder befindlichen Wassers befindet, nimmt den Glasstöpsel heraus und füllt eine gewogene Menge der zu bestimmenden Substanz in den Messraum ein. Man braucht den letzteren zu diesem Zwecke nicht ganz herauszunehmen. Nun stellt man mit Hilfe der Hähne h' und h'' sowohl im Messraum als auch im Compensator B den Atmosphärendruck her, worauf man den Hahn h'' schliesst und dem Hahne h' die aus Figur 28 ersichtliche Stellung gibt. Hierauf dehnt man die im Messraume befindliche Luft bis zur Marke e des Messgefässes A aus und stellt im Compensator B in bekannter Weise denselben Druck her wie in A, worauf man die Volumsvermehrung des Vergleichsgases an der Scala zwischen m und n abliest. Die Berechnung des im Messraume vorhandenen freien Volumens

erfolgt nun nach der Formel (3). Subtrahirt man dieses Volumen von dem ein für allemale bekannten Volumen des leeren Messraumes einschliesslich des Verbindungsschlauches, so erhält man das Volumen der eingefüllten Substanz. Wenn mehrere Substanzproben hinter einander eingefüllt werden, ohne die vorhergehende erst herauszunehmen, so hat man von dem bei der letzten Messung gefundenen Volumen zu subtrahiren.

Da die graduirte Scala des Compensators bei Fig. 28 nur ein Viertel des darüber befindlichen Raumes umfasst, so muss für die hier beschriebene Verfahrungsweise der Messraum mindestens viermal so gross sein als der Raum zwischen der Marke e und dem Hahne h' im Messgefäss A.

Wenn der Messraum kleiner ist, dann reicht die Scala des Compensators für die dem obersten Raume des Messgefässes A entsprechende Volumsvermehrung nicht mehr aus. In diesem Falle muss das Quecksilberniveau im Messgefäss A schon zu Beginn der Operation auf die Marke e eingestellt und dann das Gas bis zur Marke d oder c ausgedehnt werden, wie dies schon weiter oben (S. 303) an Fig. 138 beschrieben wurde. Die Berechnung kann dann entweder nach (3) oder nach (4) erfolgen.

Es ist gerade nicht nothwendig, neben dem Gasmessgefässe ein besonderes Gefäss zu verwenden, welches für die zu messende Substanz dient. Doch ist dies im allgemeinen bequemer zum Einfüllen der Substanz und zum Reinigen des Messraumes. Wenn aber das Messgefäss leicht herausgenommen werden kann, dann kann dasselbe ganz gut auch zu gleicher Zeit als Messraum für die zu bestimmende Substanz dienen, wie zum Beispiel bei Anwendung einer offenen Gasmessröhre über der pneumatischen Wanne. Am besten würden sich für diesen Zweck zweischenkelige Messgefässe eignen, von denen der eine Schenkel, in welchen die zu untersuchende Substanz durch einen Tubus eingefüllt wird, von unveränderlichem Volumen ist, während das Volumen des zweiten Schenkels mit Hilfe der Sperrflüssigkeit verändert werden kann.

ANHANG.

TABELLEN.

I.

Tabelle der Tension des Wasserdampfes für die Temperaturen von + 5 bis + 32° C nach Regnault.

°C	Tension	°C	Tension	°C	Tension	°C	Tension
°	mm	°	mm	°	mm	°	mm
5·0	6·534	9·0	8·574	13·0	11·162	17·0	14·421
5·1	6·580	9·1	8·632	13·1	11·235	17·1	14·513
5·2	6·625	9·2	8·690	13·2	11·309	17·2	14·605
5·3	6·671	9·3	8·748	13·3	11·383	17·3	14·697
5·4	6·717	9·4	8·807	13·4	11·456	17·4	14·790
5·5	6·763	9·5	8·865	13·5	11·530	17·5	14·882
5·6	6·810	9·6	8·925	13·6	11·605	17·6	14·977
5·7	6·857	9·7	8·985	13·7	11·681	17·7	15·072
5·8	6·904	9·8	9·045	13·8	11·757	17·8	15·167
5·9	6·951	9·9	9·105	13·9	11·832	17·9	15·262
6·0	6·998	10·0	9·165	14·0	11·908	18·0	15·357
6·1	7·047	10·1	9·227	14·1	11·986	18·1	15·454
6·2	7·095	10·2	9·288	14·2	12·064	18·2	15·552
6·3	7·144	10·3	9·350	14·3	12·142	18·3	15·650
6·4	7·193	10·4	9·412	14·4	12·220	18·4	15·747
6·5	7·242	10·5	9·474	14·5	12·298	18·5	15·845
6·6	7·292	10·6	9·537	14·6	12·378	18·6	15·945
6·7	7·342	10·7	9·601	14·7	12·458	18·7	16·045
6·8	7·392	10·8	9·665	14·8	12·538	18·8	16·145
6·9	7·442	10·9	9·728	14·9	12·619	18·9	16·246
7·0	7·492	11·0	9·792	15·0	12·699	19·0	16·346
7·1	7·544	11·1	9·857	15·1	12·781	19·1	16·449
7·2	7·595	11·2	9·923	15·2	12·864	19·2	16·552
7·3	7·647	11·3	9·989	15·3	12·947	19·3	16·655
7·4	7·699	11·4	10·054	15·4	13·029	19·4	16·758
7·5	7·751	11·5	10·120	15·5	13·112	19·5	16·861
7·6	7·804	11·6	10·187	15·6	13·197	19·6	16·967
7·7	7·857	11·7	10·255	15·7	13·281	19·7	17·073
7·8	7·910	11·8	10·322	15·8	13·366	19·8	17·179
7·9	7·964	11·9	10·389	15·9	13·451	19·9	17·285
8·0	8·017	12·0	10·457	16·0	13·536	20·0	17·391
8·1	8·072	12·1	10·526	16·1	13·623	20·1	17·500
8·2	8·126	12·2	10·596	16·2	13·710	20·2	17·608
8·3	8·181	12·3	10·665	16·3	13·797	20·3	17·717
8·4	8·236	12·4	10·734	16·4	13·885	20·4	17·826
8·5	8·291	12·5	10·804	16·5	13·972	20·5	17·935
8·6	8·347	12·6	10·875	16·6	14·062	20·6	18·047
8·7	8·404	12·7	10·947	16·7	14·151	20·7	18·159
8·8	8·461	12·8	11·019	16·8	14·241	20·8	18·271
8·9	8·517	12·9	11·090	16·9	14·331	20·9	18·383

°C	Tension	°C	Tension	°C	Tension	°C	Tension
°	mm	°	mm	°	mm	°	mm
21·0	18·495	24·0	22·184	27·0	26·505	30·0	31·548
21·1	18·610	24·1	22·319	27·1	26·663	30·1	31·729
21·2	18·724	24·2	22·453	27·2	26·820	30·2	31·911
21·3	18·839	24·3	22·588	27·3	26·978	30·3	32·094
21·4	18·954	24·4	22·723	27·4	27·136	30·4	32·278
21·5	19·060	24·5	22·858	27·5	27·294	30·5	32·463
21·6	19·187	24·6	22·996	27·6	27·455	30·6	32·650
21·7	19·305	24·7	23·135	27·7	27·617	30·7	32·837
21·8	19·423	24·8	23·273	27·8	27·778	30·8	33·026
21·9	19·541	24·9	23·411	27·9	27·939	30·9	33·215
22·0	19·660	25·0	23·550	28·0	28·101	31·0	33·405
22·1	19·780	25·1	23·692	28·1	28·267	31·1	33·596
22·2	19·901	25·2	23·834	28·2	28·433	31·2	33·787
22·3	20·022	25·3	23·976	28·3	28·599	31·3	33·980
22·4	20·143	25·4	24·119	28·4	28·765	31·4	34·174
22·5	20·265	25·5	24·261	28·5	28·931	31·5	34·368
22·6	20·389	25·6	24·406	28·6	29·101	31·6	34·564
22·7	20·514	25·7	24·552	28·7	29·271	31·7	34·761
22·8	20·638	25·8	24·697	28·8	29·441	31·8	34·959
22·9	20·763	25·9	24·842	28·9	29·612	31·9	35·159
23·0	20·888	26·0	24·988	29·0	29·782	32·0	35·359
23·1	21·016	26·1	25·138	29·1	29·956		
23·2	21·144	26·2	25·288	29·2	30·131		
23·3	21·272	26·3	25·438	29·3	30·305		
23·4	21·400	26·4	25·588	29·4	30·479		
23·5	21·529	26·5	25·738	29·5	30·654		
23·6	21·659	26·6	25·891	29·6	30·833		
23·7	21·790	26·7	26·045	29·7	31·011		
23·8	21·921	26·8	26·198	29·8	31·190		
23·9	22·053	26·9	26·351	29·9	31·369		

II.

Tabelle zur Reduction von Wasserdruck auf Quecksilberdruck.

Wasserdruck in mm	Quecksilberdruck in mm	Wasserdruck in mm	Quecksilberdruck in mm	Wasserdruck in mm	Quecksilberdruck mm
1	0·07	41	3·03	81	5·98
2	0·15	42	3·10	82	6·05
3	0·22	43	3·17	83	6·13
4	0·30	44	3·25	84	6·20
5	0·37	45	3·32	85	6·27
6	0·44	46	3·39	86	6·35
7	0·52	47	3·47	87	6·42
8	0·59	48	3·54	88	6·49
9	0·66	49	3·62	89	6·57
10	0·74	50	3·69	90	6·64
11	0·81	51	3·76	91	6·72
12	0·89	52	3·84	92	6·79
13	0·96	53	3·91	93	6·86
14	1·03	54	3·99	94	6·94
15	1·12	55	4·06	95	7·01
16	1·18	56	4·13	96	7·08
17	1·26	57	4·21	97	7·16
18	1·33	58	4·28	98	7·23
19	1·40	59	4·35	99	7·31
20	1·48	60	4·43	100	7·38
21	1·55	61	4·50	200	14·76
22	1·62	62	4·58	300	22·14
23	1·70	63	4·65	400	29·52
24	1·77	64	4·72	500	36·90
25	1·84	65	4·80	600	44·28
26	1·92	66	4·87	700	51·66
27	1·98	67	4·94	800	59·04
28	2·07	68	5·02	900	66·42
29	2·14	69	5·09	1000	73·80
30	2·21	70	5·17		
31	2·29	71	5·24		
32	2·36	72	5·31		
33	2·44	73	5·39		
34	2·51	74	5·46		
35	2·58	75	5·54		
36	2·66	76	5·61		
37	2·73	77	5·68		
38	2·80	78	5·76		
39	2·88	79	5·83		
40	2·95	80	5·90		

REGISTER.

Berichtigungen:

S 160, Zeile 8 von unten lies Rayleigh statt Rayley.
S. 172, » 13 » oben » Natrium » Natriumamalgam.

K. u. k. Hofbuchdruckerei Karl Prochaska in Teschen.

